

Geokronologia ja Cu-Fe-S- isotooppisovellukset Itä-Lapin ultraemäksissä komplekseissa ja niihin liittyvissä litologisissa yksiköissä

Johanna Tepsell
Helsingin yliopisto
Geotieteiden ja maantieteen osasto
6.12.2018

Tiedekunta - Fakultet - Faculty Matemaattis-luonnontieteellinen		Laitos - Institution - Department Geotieteiden ja maantieteen osasto	
Tekijä - Författare - Author Johanna Tepsell			
Työn nimi - Arbetets titel Geokronologia ja Cu-Fe-S-isotooppisovellukset Itä-Lapin ultraemäksisissä komplekseissa ja niihin liittyvissä litologisissa yksiköissä			
Title Geochronology and stable isotope systematics in Eastern Lapland			
Oppiaine - Läroämne - Subject Geologia			
Työn laji/ Ohjaaja - Arbetets art/Handledare - Level/Instructor Pro gradu -tutkielma / Tapani Rämö		Aika - Datum - Month and year 12/2018	Sivumäärä - Sidoantal - Number of pages 126 s.
<p>Tiivistelmä - Referat - Abstract</p> <p>Tutkimusalueena toimivan Itä-Lapin arkeisen alueelta ei ole olemassa kattavaa iänmäärittäysaineistoa. Geokronologista tulkintaa vaikeuttaa alueen voimakas metamorfoosiaste ja huonot paljastumaolot. Etenkin paleoproterotsooisten intruusoiden jakautuminen alueella on heikosti tunnettu. Kolmella U-Pb-iänmäärittäyksellä pyritään tarkentamaan käsitystä alueen geokronologiasta.</p> <p>Alueen ultraemäksisiin komplekseihin liittyvien sulfidimineraalien Cu-Fe-S-isotooppikoostumus esitetään ensi kertaa. Stabiilien isotooppianalyysien käytännön toteutusta kehitetään ja tulosten toimivuutta taloudellisesti potentiaalisten mineraaliesiintymien ilmentäjänä arvioidaan Itä-Lapin ultraemäksisissä komplekseissa. Aiemmin $\delta^{34}\text{S}$- ja $\delta^{65}\text{Cu}$-isotooppisuhteiden negatiivisen korrelaation on esitetty toimivan taloudellisesti potentiaalisten Ni-Cu-PGE-esiintymien indikaattorina (Malitch et al., 2014). Yhdistetyn Fe- ja S-isotooppien tarkastelun on todistettu olevan toimiva työkalu sedimenttiaineen assimilaation havaitsemiseen magmaattisissa sulfideissa (muun muassa Bekker et al. 2009).</p> <p>Kolmen kentältä kerätyn vasaranäytteen U-Pb-iänmääritykset tehtiin zirkoniseparaateista LA-ICP-MS-metodilla. Uusien U-Pb-iänmäärityksien pohjalta Pultoselän graniitin ikä on 2795 ± 6 Ma ja Kontioselän pegmatiitin maksimi-ikä on 1766 ± 36 Ma. Jännesselkä liittyy laajasti Fennoskandiassa tunnettuun 2,4–2,5 Ga mafiseen magmatismiin ja muodostuman minimi-ikä on 2425 ± 17 Ma. Näytteissä on havaittavissa svekofennisen ja kaledonisen orogeenian metamorfinen vaikutus.</p> <p>Stabiilit isotooppianalyysit ($n = 28$) tehtiin paksuista hieistä mikroporaamalla eristetyistä liuotetuista sulfidinäytteistä MC-ICP-MS-laitteistolla. Tutkimusalueelta analysoidujen sulfidien $\delta^{65}\text{Cu}$-arvot vaihtelevat välillä $-4,65$–$-0,29\%$, $\delta^{56}\text{Fe}$-arvot välillä $-0,21$–$-1,44\%$ ja $\delta^{34}\text{S}$-arvot välillä $-1,38$–$-11,77\%$. Magmaattisten sulfidien isotooppikoostumukset ovat lähellä kondriittisiä koostumuksia: $\delta^{65}\text{Cu}$-keskiarvo ($n = 7, 2\sigma$) $-0,99 \pm 0,21\%$, $\delta^{56}\text{Fe}$-keskiarvo $0,16 \pm 0,23\%$ ja $\delta^{34}\text{S}$-keskiarvo $2,08 \pm 0,3\%$. Analysoidujen sulfidien isotooppikoostumukset heijastavat voimakkaasti eri muodostumisympäristöille ominaisia geokemiallisia prosesseja, tarjoten työkalun sulfidiin vaikuttaneiden geokemiallisten prosessien määrittämiseen.</p>			
Avainsanat - Nyckelord geokronologia, zirkoni, stabiilit isotoopit, ICP-MS, Cu, Fe, S, sulfidi, ultramafinen, Itä-Lappi			
Keywords Geochronology, Zircon, Stable isotopes, ICP-MS, Cu, Fe, S, Sulfide, Ultramafic, Eastern Lapland			
Säilytyspaikka - Förvaringsställe - Where deposited Helsingin yliopiston kirjasto, Kumpulan kampuskirjasto			
Muita tietoja - Övriga uppgifter - Additional information			

Tiedekunta - Fakultet - Faculty Faculty of Science		Laitos - Institution - Department Department of Geosciences and Geography	
Tekijä - Författare - Author Johanna Tepsell			
Title Geochronology and stable isotope systematics in Eastern Lapland			
Oppiaine - Läroämne - Subject Geology			
Työn laji/ Ohjaaja - Arbetets art/Handledare - Level/Instructor Pro gradu thesis / Tapani Rämö		Aika - Datum - Month and year 12/2018	Sivumäärä - Sidoantal - Number of pages 126 p.
<p>Tiivistelmä - Referat - Abstract</p> <p>The geology of the Eastern Lapland Archean domain (the study area of this study) is vaguely known due to high metamorphism and poorly exposed lithologic assemblages. Three new U-Pb age determinations from key locations aim for more profound understanding of the geochronology of the area.</p> <p>Cu-Fe-S stable isotope data for copper sulfides from the Eastern Lapland Archean domain are presented for the first time. The stable isotope analytical method for Cu-Fe-S isotopes is refined and its applicability as a proxy for magmatic Ni-Cu-PGE sulfide deposits is evaluated. It has been suggested that, within an individual mineralized intrusion, negative correlation of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{65}\text{Cu}$ might be a useful indicator of the economic potential of Ni-Cu-PGE sulfide deposits. Combined S and Fe isotope systematics have also been used to fingerprint for the origin of sulfur.</p> <p>Three new samples were dated using the LA-ICP-MS method on zircon. Most of the Pultoselkä granite data are concordant and yield an age of 2795 ± 6 Ma. The data from the Kontioselkä pegmatite are mostly discordant and define maximum age for the pegmatite at 1766 ± 36 Ma. The Janesselkä gabbro yields a minimum age of 2425 ± 17 Ma, consistent with the 2,4–2,5 Ga age group of mafic magmatism observed widely across the Fennoscandian shield. The established U-Pb data imply distinct metamorphic effects during the Svecofennian and Caledonian orogenies.</p> <p>28 stable isotope (Cu-Fe-S) data sets were measured from dissolved samples utilizing MC ICP-MS. A micro drilling method was used to extract sulfide cores for the solution work. Collectively the $\delta^{65}\text{Cu}$ values of analysed sulfides ($n = 28$) range from -4,65 to 0,29‰, $\delta^{56}\text{Fe}$ values from -0,21 to 1,44‰, and $\delta^{34}\text{S}$ values from -1,38 to 11,77‰. Isotope values from magmatic sulfides ($n = 7$, 2σ) have a restricted range and distinct mean $\delta^{65}\text{Cu}$ value of $-0,99 \pm 0,21$‰, mean $\delta^{56}\text{Fe}$ value of $0,16 \pm 0,23$‰, and mean $\delta^{34}\text{S}$ value of $2,08 \pm 0,3$‰, consistent with chondritic compositions. The variation of isotopic values reflects the composition of the sulfide. Overall, they reflect varying crystallization histories and subsequent modification of the samples examined.</p>			
<p>Keywords</p> <p>Geochronology, Zircon, Stable isotopes, ICP-MS, Cu, Fe, S, Sulfide, Ultramafic, Eastern Lapland</p>			
<p>Säilytyspaikka - Förvaringsställe - Where deposited</p> <p>University of Helsinki, Kumpula Campus Library</p>			
<p>Muita tietoja - Övriga uppgifter - Additional information</p>			

1. Johdanto	6
2. Mafinen magmatismi ja Ni-Cu-PGE-mineralisaatiot	7
3. Yleistä isotoopeista ja fraktioitumisesta	12
3.1 Yleistä radiogeenisistä isotoopeista ja niiden fraktioitumisesta.....	13
3.2 Stabiilien isotooppien geokemia	16
3.2.1 Stabiilien isotooppien fraktioitumisesta	16
3.2.2 Kuparin stabiilit isotoopit	21
3.2.3 Raudan stabiilit isotoopit	28
3.2.4 Rikin stabiilit isotoopit	33
3.2.5 Yhdistetyt isotooppianalyysit malmigeologiassa	38
4. Tutkimusalueen sijainti ja geologia	40
4.1 Tutkimusalue.....	40
4.2 Itä-Lapin arkeinen kompleksi.....	40
4.3 Granitoidikompleksit.....	43
4.3.1 Naruska.....	43
4.3.2 Ahmatunturi.....	43
4.3.3 Vintilänkaira-Kemihaara	44
4.4 Paragneissi- ja vihreäkivivyöhykkeet	45
4.4.1 Tuntisan paragneissivyöhyke	46
4.4.2 Tulppion vihreäkivivyöhyke	47
4.5 Näytteenottokohteiden geologia.....	48
4.5.1 U-Pb-geokronologia	48
4.5.1.1 Pultoselkä.....	48
4.5.1.2 Kontioselkä	49
4.5.2 Cu-Fe-S-isotooppi-geokemia.....	49
4.5.2.1 Kuttusvaarat	49
4.5.2.2. Värriö	50

4.5.2.3 Tulppio.....	51
4.5.2.4 Jänesselkä.....	51
5. Aineisto ja näytteiden kuvaus	52
5.1 Aineisto	52
5.1.1 U-Pb-geokronologia	53
5.1.2 Cu-Fe-S-isotooppigeokemia.....	53
5.2 Näytteiden kuvaus	54
5.2.1 U-Pb-geokronologia	54
5.2.2 Cu-Fe-S-isotooppigeokemia.....	56
6. Tutkimusmenetelmät	61
6.1 U-Pb-geokronologia.....	61
6.1.1 Näytteiden preparointi	61
6.1.2 U-Pb-isotooppianalyysit	62
6.2 Cu-Fe-S-isotooppigeokemia	63
6.2.1 Näytteiden preparointi	63
6.2.2 Cu-Fe-ioninvaihtokromatografia	65
6.2.3 S-ioninvaihtokromatografia.....	68
6.2.4 Isotooppikoostumuksen mittaus	68
6.2.4.1 Analyysimenetelmien varmistus ja siihen liittyvä menetelmänkehitys ..	68
6.2.4.2 Cu.....	70
6.2.4.3 Fe	71
6.2.4.4 S	73
7. Tulokset	73
7.1 U-Pb-geokronologia.....	73
7.1.1 Pultoselkä	74
7.1.2 Kontioselkä.....	77
7.1.3 Jänesselkä	78

7.2 Cu-Fe-S-isotooppigeokemia	81
7.2.1 Cu	82
7.2.2 Fe	83
7.2.3 S	85
8. Tulosten tarkastelu	86
8.1 U-Pb-ianmäärittystulosten tarkastelu	86
8.1.1 Pultoselkä	86
8.1.2 Kontioselkä	88
8.1.3 Jänesselkä	89
8.2 Cu-Fe-S-isotooppigeokemian tulosten tarkastelu	92
8.2.1 Cu	92
8.2.1.1 Kontaminoituneet näytteet	96
8.2.2 Fe	98
8.2.3 S	101
8.2.4 Yhdistetty isotooppianalytiikka ja malmipotentiali	105
9. Johtopäätökset	112
10. Kiitokset	115
11. Viiteluettelo	116

1. JOHDANTO

Magmaattiset sulfidimuodostumat ovat maailman tärkeimpiä nikkelin ja platinaryhmän alkuaineiden lähteitä ja niihin liittyy usein myös merkittäviä kuparimalmeja (Robb 2005). Pitkälti arkeiselle ajalle rajoittuvien komatiittisten muodostumien yhteydestä tunnetaan maailmalta taloudellisesti hyvin merkittäviä mineralisaatioita (Arndt et al. 2008). Itä-Lapin tutkimusalueelta tunnetaan ennestään useita arkeisiin komatiittisiin muodostumiin liittyviä potentiaalisia mineralisaatioita, mutta merkittävää taloudellista Ni-Cu-(PGE)-esiintymää ei ole löydetty (Lahtinen 2003, Heikura et al. 2010, Rasilainen et al. 2017).

Magmaattiset sulfidimuodostumat syntyvät liukenemattoman sulfidisulan erottuessa mafisesta magmasta, ja edelleen kalkofiilien alkuaineiden konsentroitua syntyneeseen sulaan (Naldrett 2011). Liukenemattoman sulfidisulan erottumisen edellytyksenä pidetään rikkiä sisältävän sedimenttiaineen assimilaatiota (muun muassa Leshner ja Groves 1986, Keays ja Lightfoot 2009). Rikin isotooppien tutkimus on toiminut pitkään tehokkaana työkaluna sedimenttiaineen assimilaation ja kontaminaation havaitsemisessa, koska sedimenttien $\delta^{34}\text{S}$ -arvot eroavat usein huomattavasti vaippaperäisistä $\delta^{34}\text{S}$ -arvoista ollen näitä negatiivisempia (esimerkiksi Ripley ja Li 2003). Etenkin arkeisilla alueilla sedimenttiaineen assimilaatio on kuitenkin usein vaikea perustella pelkkien $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen avulla, koska arkeisten sedimenttien $\delta^{34}\text{S}$ -arvot ovat lähellä magmaattisia arvoja (muun muassa Hieber ja Bekker 2010, Konnunaho et al. 2013, Ripley ja Li 2017). Arkeisen kuoren assimilaatiota tutkittaessa $\Delta^{33}\text{S}$ -arvojen analysointi on osoittautunut tehokkaaksi työkaluksi, voimakkaiden kondriittisistä arvoista poikkeavien $\Delta^{33}\text{S}$ -arvojen rajoituessa arkeisiin sedimentteihin (Farquhar et al. 2000).

Sulfidirakeiden isotooppikoostumusta on käytetty laajalti kuvaamaan magmaattisten sulfidien syntyprosesseja (muun muassa Li et al. 2003, Ripley et al. 2003, Penniston-Dorland et al. 2008, Ripley et al. 2017). Rikin isotooppikoostumus voi kuvata muun muassa rikin lähdettä, assimilaatiota tai useita magmapulsseja. Sitten rikin isotooppikoostumusta on tarkasteltu suhteessa kuparin (Malitch et al. 2014) ja raudan (Bekker et al. 2009, Fiorentini et al. 2012, Hiebert et al. 2013, 2016, Hoffman et al. 2014) isotooppikoostumukseen magmaattisten sulfidien tarkemman syntyprosessin

määrittämiseksi. Magmaattisten sulfidien muodostumisen liittyessä luonnollisesti magmaattisiin prosesseihin, on systeemin Cu- ja Fe-isotooppisuhteiden avulla mahdollista arvioida mineralisaatioon vaikuttavia prosesseja.

Tutkimuksessa perehdytään Itä-Lapin arkeeseen alueen ultraemäksisten kompleksien ja niihin liittyvien litologisten yksiköiden sulfidien Cu-Fe-S-isotooppien systematiikkaan ja kehitetään stabiilien isotooppien analyysiin sovellettavaa menetelmää, ICP-MS-analytiikkaa sekä näytteiden esikäsittelymetodia. Tulosten pohjalta arvioidaan sulfidien syntyyn vaikuttaneita prosesseja, malmipotentialisuuteen viittaavia indikaattoreita sekä yhdistettyjen isotooppianalyysien toimivuutta. Itä-Lapin arkeeseen alueen geokronologian tarkentamiseksi, tutkimusalueelta valikoituneiden kolmen kohteen U-Pb-ikä määritettiin zirkonista LA-ICP-MS-menetelmällä.

2. MAFINEN MAGMATISMI JA Ni-Cu-PGE-MINERALISAATIO

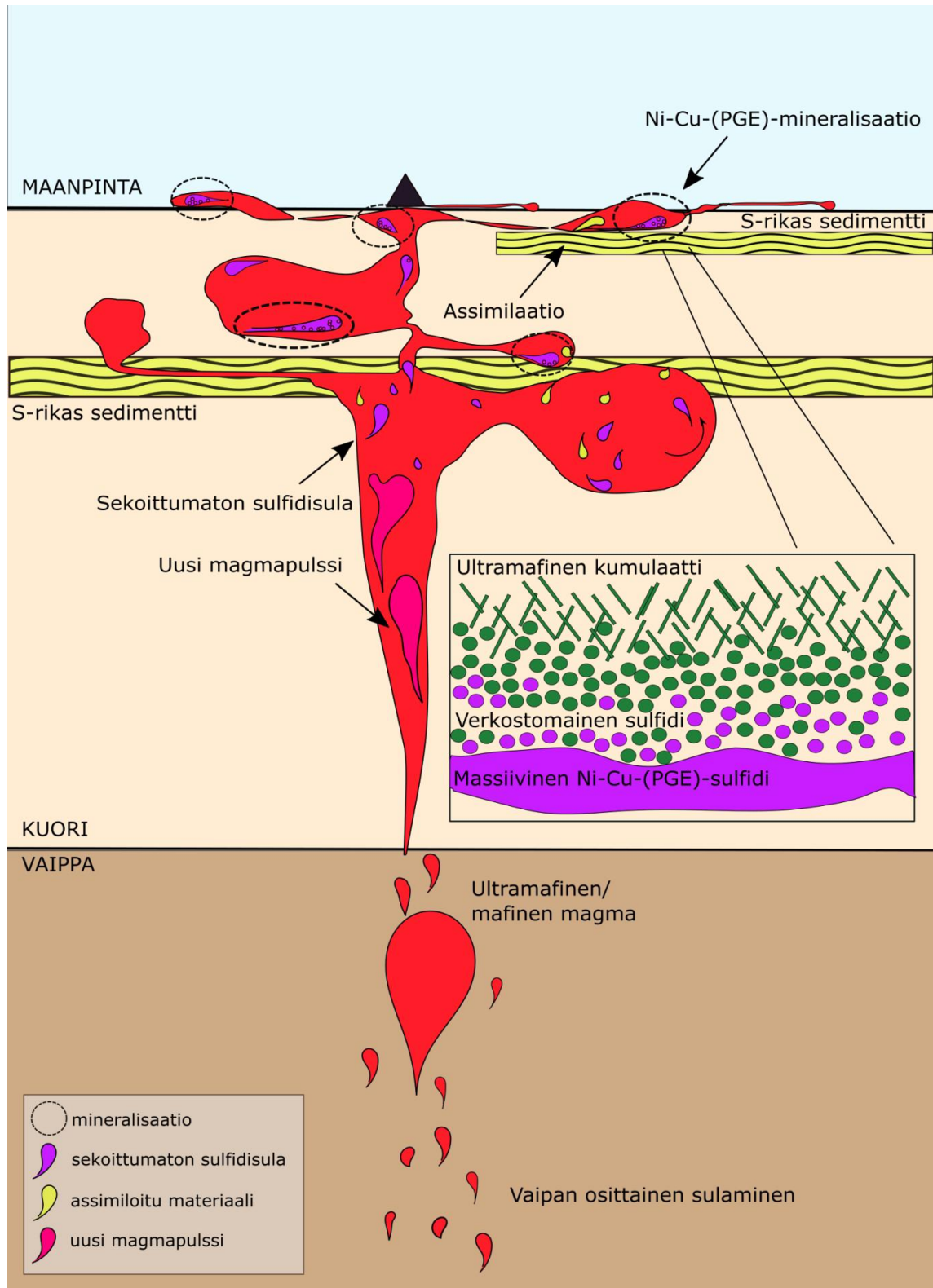
Mafiset ja ultramafiset magmat syntyvät vaipan osittaisen sulamisen seurauksena ja niitä tavataan lähes kaikissa tektonisissa ympäristöissä. Eniten niitä esiintyy kuitenkin repeämisvyöhykkeillä ja kuumien pisteiden yhteydessä. Mafisille ja ultramafisille magmoille on ominaista niiden korkea Mg-pitoisuus ja korkea Mg/Fe-suhde, mikä kontrolloi edelleen magmasta kiteytyvien mineraalien koostumusta (Naldrett 2001). Mafisen magman päämineraaleina tavataankin magnesium- ja rautapitoisia mineraaleja, kuten oliviinia ja pyrokseeneja. Verrattuna felsisiin tai alkalisiin magmoihin, mafiset magmat sisältävät luontaisesti merkittäviä määriä kalkofiilejä ja siderofiilejä alkuaineita, kuten Ni, Cu, Co, PGE ja Au (Naldrett 2001, Robb 2005).

Magmoja on perinteisesti luokiteltu niiden geokemiallisen koostumuksen perusteella, missä mafisten magmojen yhteydessä huomiota on kiinnitetty muun muassa MgO-, SiO₂- ja alkalipitoisuuksiin. Le Maitre (2002) on laatinut IUGS:n käyttämän luokittelun korkean Mg-pitoisuuden vulkaanisille kiville; tässä korkean Mg-pitoisuuden basalttien ja pikriittisten vulkaanisten kivien SiO₂-pitoisuuden ylärajaksi on määritetty 52%. Näistä komatiitit muodostavat oman ryhmänsä, jolle on ominaista korkea MgO-, Ni- ja Cr-pitoisuus, sekä matalat SiO₂- ja TiO₂-pitoisuudet (Arndt et al. 2008). Korkean asteen

osittaisen sulamisen seurauksena komatiittiset magmat sisältävät basaltteihin verrattuna runsaasti nikkeliä, kuparia ja platinametalleja, mikä tekee niistä erityisen malmipotentiaalisia.

Komatiitteja on kuvattu kaikilta mantereilta ja ne on pääosin liitetty arkeisiin ja paleoproterotsoosiin vihreäkivivyöhykkeisiin. Näiden lisäksi on tavattu joitain fanerotsooisia komatiitteja (Arndt et al. 2008). Komatiittien muodostumisen rajoittuminen arkeiselle ja paleoproterotsooiselle ajalle on selitetty maan jäähtymisen aikansaamalla vaipan geotermisen gradientin muutoksella (muun muassa Campbell et al. 1989, Windley 1995). Työssä käsiteltävä tutkimusalue sijaitsee arkeisen kallioperän alueella, ja komatiittiset muodostumat ovat merkittävässä asemassa alueen malmipotentiaalisuutta tarkasteltaessa.

Magmaattiset sulfidimuodostumat jaetaan perinteisesti kahteen ryhmään. Ensimmäisen muodostavat nikkelin ja kuparin suhteen rikkaat muodostumat, joiden sulfidipitoisuus on lähtökohtaisesti korkea. Toisen ryhmän muodostavat vähemmän sulfideja sisältävät muodostumat, jotka ovat yleisesti rikkaita PGE-mineraalien suhteen (Naldrett 2004). Ni-Cu-(PGE)-mineralisaatioita tavataan useista eri muodostumisympäristöistä, minkä seurauksena niiden koko, laatu ja aste vaihtelevat suuresti. Naldrett (2004) on kuvannut mineralisaatioiden muodostumisympäristöjä (kuva 1), sekä luokitellut Ni-Cu- ja PGE-mineralisaatiot 12 luokkaan niiden petrotektonisen aseman perusteella (taulukko 1).



Kuva 1. Yksinkertaistettu malli Naldrettin (2010 ja 2011) ja Mercier-Laugevin et al. (2012) kuvailemasta magmaattisen Ni-Cu-(PGE)-mineralisaation syntyprosessista.

Taulukko 1. Yksinkertaistettu magmaattisten Ni-Cu-(PGE)-malmien luokittelu petrotektonisen aseman mukaisesti (Naldrett 2004).

Luokka	Magmatismi	Tyypimuodostuma	Tektoninen ympäristö
NC-1	komatiitti	Abitibi, Raglan	vihreäkivivöhyke, repeämisvöhyke
NC-2	basaltti	Noril'sk, Duluth	repeämisvöhyke
NC-3	ferropikriitti	Pechenga	repeämisvöhyke
NC-4	anortosiitti-graniitti-troktoliitti	Voisey's Bay	repeämisvöhyke
NC-5	pikriitti-tholeiitti	Jinchuan	vihreäkivivöhyke, repeämisvöhyke
NC-6	impaktisula	Sudbury	meteoriitti-impakti
PGE-1	U-tyyppi*	Bushveld, Stillwater	kratoni, repeämisvöhyke
PGE-2	U-tyyppi* ja tholeiitti	Munni Munni, Penikat, Portimo	kratoni, repeämisvöhyke
PGE-3	tholeiitti	Skaergaard, River Valley	repeämisvöhyke
PGE-4	mafinen, kalkkialkalinen	Longwoods	repeämisvöhyke
PGE-5	ultramafinen-mafinen, alkalinen	Nizhny Tagil	orogeeninen, kratoni
PGE-6	mafinen-ultramafinen, alkalinen	Guli	repeämisvöhyke

*U-tyypin magma on korkean magnesiumin basalttinen andesiitti.

Naldrett (2010 ja 2011) ja Mercier-Laugevin et al. (2012) ovat kuvailleet magmaattisen sulfidin syntyprosessin seitsenvaiheisesti. Tiivistetysti magmaattisen sulfidimuodostuman päävaiheina pidetään vaipan osittaista sulamista, magman nousemista kuoreen, sekoittumattoman sulfidisulan muodostumista kuoren kontaminaation kautta, magman ja sulfidisulan nousemista matalempiin kuoren osiin, sulfidien konsentroitumista, sulfidien mahdollista rikastumista uusien magmapulssien kautta ja lopulta muodostuman jäähtymistä sekä kiteytymistä (kuva 1). Mafiseen magmatismiin liittyvät Ni-Cu-(PGE)-mineralisaatiot syntyvät siis sekoittumattoman sulfidifaasin erottuessa mafisesta magmasta sulfidisaturaation seurauksena. Mafisten ja ultramafisten magmojen sulfidin määrän ollessa lähtökohtaisesti matala, on saturaation edellytyksenä pidetty kontaminaatiota, eli rikkipitoisen kuoren assimilaatiota (muun muassa Leshar ja Groves 1986, Keays ja Lightfoot 2009). Sulfidisaturaation tapahduttua erottuneiden sulfidipisaroiden metallipitoisuutta ja edelleen muodostuvan mineralisaation mineralisaatioastetta kontrolloi vahvasti R-kerroin, joka kuvaa massasuhdetta silikaattisen magman ja sulfidisulan välillä (Campbell ja Naldrett 1979). Korkeilla R-arvoilla suuri määrä silikaattista sulaa on tasapainottunut vähäisen sulfidisulan kanssa, jolloin muodostuman esiintymän metallipitoisuus jää usein alhaiseksi. Malmipotentiallisempina pidetään systeemejä, joilla on matala R-arvo.

Matalat R-arvot kuvaavat suuren määrän sulfidisulaa tasapainottuneen vain pienen määrän silikaattisulaa kanssa (muun muassa Li et al. 2001).

Mafiset sulfidimuodostumat ovat maailmanlaajuisesti merkittävimpiä platinaryhmän metallien (PGE, platinum group elements) isäntiä, minkä lisäksi niiden joukosta tunnetaan merkittäviä Ni-Cu-esiintymiä. 75% tunnetuista PGE-varoista esiintyy kolmessa mafisessa intruusiossa: Bushveld, Great Dyke ja Stillwater (Naldrett 2010). Arviolta 30% maapallon Ni-varoista esiintyy mafisissa kivissä, joista arkeiset muodostumat kattavat noin 5%, ja proterotsooiset noin 19% (Mercier-Langevin et al. 2012). Suomesta mafiseen magmatismiin liittyviä sulfidimuodostumia tunnetaan useita, Sakatin Cu-Ni-esiintymä on näistä viimeisin merkittävä löytö. Intruusioksi tulkittu (Brownscombe et al. 2015) muodostuma sijaitsee paleoproterotsooisella Keski-Lapin vihreäkivivyöhykkeellä, josta tunnetaan ennalta useita mafisia-ultramafisia intruusioita, kuten Koitelaisen kerrosintruusio 2439 ± 3 Ma ja Kevitsan intruusio 2058 ± 4 Ma (Mutanen ja Huhma 2001). Suomesta ei toistaiseksi ole löydetty merkittävää taloudellista komatiittista Ni-Cu-PGE-esiintymää, vaikkakin Tainiovaaran Ni-Cu-PGE-esiintymää on höydynnetty lyhytjaksoisesti vuonna 1989 (Konnunaho et al. 2015).

3. YLEISTÄ ISOTOOPEISTA JA FRAKTIOITUMISESTA

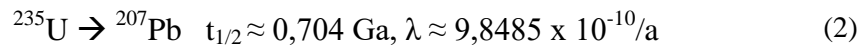
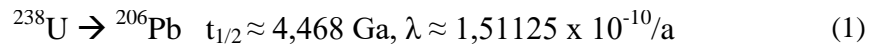
Luonnossa lähes jokaisella jaksollisen järjestelmän alkuaineella tavataan erimassaisia ytimiä, joissa protonien määrä pysyy samana, mutta neutronien määrä vaihtelee. Tällaisia saman alkuaineen erimassaisia muotoja kutsutaan isotoopeksi. Etenkin kevyillä alkuaineilla (esimerkiksi H, C, N tai O), joilla isotooppien massalukujen suhde on suuri (esimerkiksi ^1H ja ^2H), isotooppikoostumuksen merkitys aineen fysikaalisiin ominaisuuksiin voi olla merkittävä (muun muassa Urey 1946, Hoefs 2009).

Isotoopit jaetaan pääsääntöisesti kahteen ryhmään: stabiileihin ja epästabiileihin eli radioaktiivisiin. Näiden lisäksi tunnetaan epästabiileja isotooppeja, joiden puoliintumisaika on niin pitkä, että niiden käsitteleminen radioaktiivisina isotoopeina ei välttämättä ole mielekäästä (esimerkiksi ^{130}Ba , $t_{1/2} = 4 \times 10^{21} \text{ a}$). Vastaavasti tunnetaan epästabiileja isotooppeja, joiden puoliintumisaika on hyvin lyhyt (esimerkiksi ^7H $t_{1/2} = 23 \times 10^{-24} \text{ s}$). Kaikista tunnetuista nuklideista radioaktiivisia ovat etenkin raskaat nuklidit, joiden massaluku ylittää 83 (Hoefs 2009).

Radiogeenisten isotooppien joukosta tunnetaan useita hajoamissarjoja, joita on jo pitkään pystytty hyödyntämään geokronologiassa. Stabiilien isotooppien tarjoamat mahdollisuudet ovat alkaneet avautua ja isotooppikoostumuksia on alettu dokumentoida vasta sittemmin uusien mikoanalyysitekniikoiden myötä (muun muassa Young et al. 2002, Farguhar et al. 2003). Tuntemalla isotooppien käyttäytyminen pystytään mallintamaan muodostumien syntyä, syntyyn vaikuttaneita prosesseja sekä mahdollisia myöhempiä muutoksia. Stabiilien isotooppien jakautuminen systeemissä tarjoaa vakuuttavaa tietoa prosessissa vaikuttaneista lämpötiloista, materiaalivirroista, kivien ja fluidien alkuperästä sekä prosessin aikaskaalasta (esimerkiksi Larson et al. 2003, Hiebert et al. 2013, Liu et al. 2015).

3.1 Yleistä radiogeenisistä isotoopeista ja niiden fraktioitumisesta

U-Pb-ikänmääritys on käytetyin isotooppinen ajoitusmenetelmä Pleistoseenia vanhemmille kiville. U-Pb-geokronologian lähtökohtana toimii tiettyjen mineraalien kyky sulkea kiteytyessään rakenteeseensa pieniä määriä radioaktiivisia uraanin isotooppeja ^{238}U ja ^{235}U . Tällaisia mineraaleja ovat muun muassa zirkoni (ZrSiO_4), baddeleyiitti (ZrO_2), monaziitti ((Ce, La, Nd, Th) PO_4) ja titaniitti (CaTiSiO_5). Itse ajoitusmenetelmä perustuu ^{238}U :n ja ^{235}U :n hajoamiseen luonnossa useiden alfa ja beta hajoamisten kautta vastaaviksi lyijyn isotoopeksi ^{206}Pb ja ^{207}Pb , seuraavien yksinkertaistettujen hajoamisyhtälöiden mukaisesti (Jaffey et al. 1971).



Uraanin isotooppien eri puoliintumisajat luovat itsessään työkalun, jota voidaan käyttää sisäisen standardin tavoin arvioitaessa ikäanalyysien oikeellisuutta.

Jos tytärisotooppien määrä ajanhetkellä t_0 on D_0 , ajanhetkellä t tytärisotooppien määrä D on $D = D_0 + n(e^{\lambda t} - 1)$, missä n on hajoavien atomiymtimien lukumäärä ja λ vastaavan isotoopin hajoamisvakio. Koska nykytekniikalla isotooppisuhteiden mittaaminen on absoluuttisten arvojen mittaamista huomattavasti helpompaa, verrataan uraanin ja lyijyn radioaktiivisia isotooppeja lyijyn stabiiliin ei-radiogeeniseen isotooppiin ^{204}Pb , jonka määrän oletetaan olevan vakio. Sijoittamalla isotooppisuhteet radioaktiivista hajoamista kuvaavaan perusyhtälöön, saadaan määritettyä kunkin hajoamisketjun isotooppisuhteet nykyhetkellä t :

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad (2)$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_{235}t} - 1) \quad (3)$$

Tässä isotooppisuhde alaindeksillä 0 kuvastaa isotooppisuhdetta hetkellä, jolloin systeemi sulkeutui (esimerkiksi mineraalin kiteytyminen), t on kulunut aika systeemin sulkeutumisesta ja λ on hajoamisvakio. Olettamalla mineraalin sulkeneen kiteytyessään rakenteeseensa ainoastaan uraania eikä lainkaan lyijyä, edellä esiteltyt yhtälöt voidaan sieventää seuraavaan muotoon:

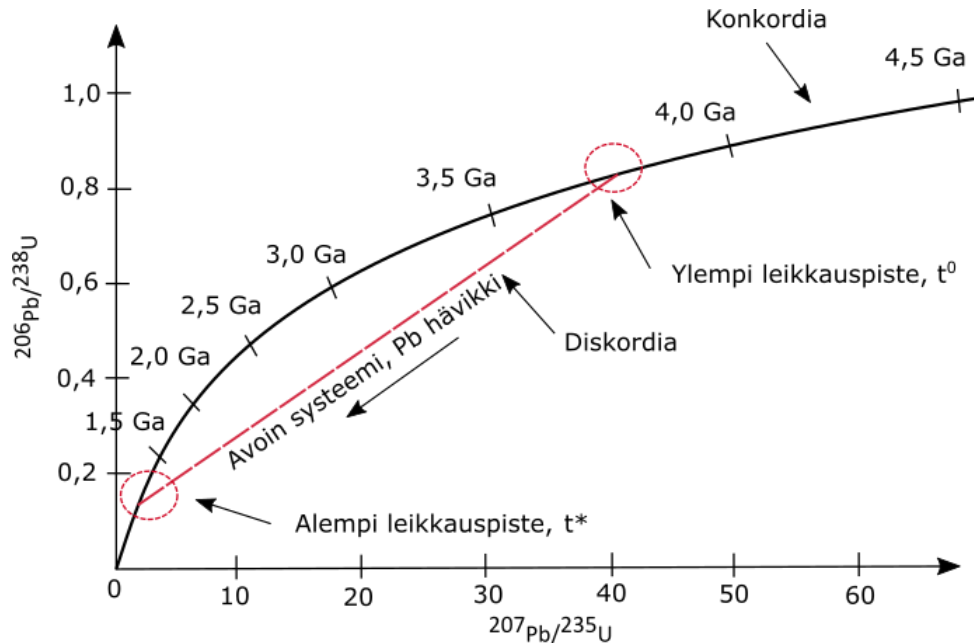
$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} = (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad (4)$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} = (e^{\lambda_{235}t} - 1) \quad (5)$$

Sijoittamalla yhtälöihin eri ajan (t) arvoja ja esittämällä saadut $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ -arvot $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ -arvojen funktiona, saadaan käyrä, jota kutsutaan konkordiaksi (Wetherill 1956) (kuva 2). Toisin sanoen, jos systeemi on pysynyt suljettuna, mitattujen isotooppisuhteiden sijoittaminen molempiin yhtälöihin antaa saman iän. Näin ollen näytteet, joiden U-Pb-systeemi on pysynyt suljettuna muodostumisesta lähtien, sijoittuvat konkordialle. Kiven suljetun systeemin häiriintyessä alkuperäiset kiteytymisolojen isotooppisuhteet saattavat muuttua esimerkiksi lyijyn poistumisen myötä (Holmes 1954), jolloin mitatut isotooppisuhteet eivät enää sijoitu konkordiakäyrälle, vaan sijoittuvat sen alapuolelle. Tällaisten näytteiden, joiden U-Pb-systeemi ei ole pysynyt suljettuna, analyysitulokset muodostavat suoran, jota kutsutaan diskordiaksi (Wetherill 1956). Suljettuna pysyneiden näytteiden kohdalla konkordialle sijoittuvat pisteet edustavat näytteen ikää. Diskordantissa tapauksessa systeemin sulkeutumisajakohtaa kuvaa konkordian ja diskordian ylempi leikkauspiste (Wetherill 1956). Alempi leikkauspiste kuvastaa ajankohtaa, jolloin systeemi häiriintyi, ja se voidaan joissain tapauksissa yhdistää myöhempisiin geologisiin tapahtumiin.

Yleisin U-Pb-ikä määrityksiin käytettävä mineraali on zirkoni sen laajan esiintyvyyden ja analyysiin sopivien ominaisuuksien vuoksi. Sitä esiintyy yleisesti happamissa ja intermediäärisissä kivissä aksessorisena mineraalina (Larsen et al. 1952). Zirkonille on ominaista sen kyky sitoa kiteytyessään rakenteeseensa runsaasti uraania, mutta ei juuri lainkaan lyijyä (Larsen et al. 1952). Tämä helpottaa analyysitulosten käsittelyä, sillä kiteeseen alun perin sitoutuneen lyijyn (common lead) määrä voi vaikuttaa merkittävästi

iänmäärittelyn tulokseen. Lisäksi zirkonilla on kyky pysyä muuttumattomana geologisissa olosuhteissa, missä monilla muilla mineraaleilla tavataan muuttumista (muun muassa Peucat et al., 1985, Rubatto ja Scambelluri 2003). Näytteiden käsittelyä ja zirkonin separointia helpottaa zirkonin huomattava kovuus (Mohs 7,5) ja korkea tiheys ($4,6\text{--}4,8\text{ g/cm}^3$) (Vance ja Anderson 1972).



Kuva 2. Esimerkki konkordia-diagrammista (Wetherill 1956). Konkordiaikäyrälle osuvat pisteet edustavat U-Pb-systeemiä, joka on pysynyt suljettuna kiteytymisestään lähtien. Diskordiasuoralle (punainen) osuvat pisteet edustavat mineraaleja, joiden U-Pb-systeemi ei ole pysynyt suljettuna. Konkordiaikäyrän ja diskordiasuoran ylempi leikkauspiste edustaa mineraalin kiteytymisajankohtaa ajanhetkellä t^0 . Alempi leikkauspiste, ajanhetkellä t^* , voidaan joissain tapauksissa yhdistää myöhempään geologiseen tapahtumaan, kuten esimerkiksi metamorfoosin ajankohtaan.

Yleisimpänä diskordanssin aiheuttajana pidetään lyijyn häviämistä systeemistä (Holmes 1954), mutta häiriön voi aiheuttaa myös uraanin häviäminen (Sinha et al., 1992). Vaihtoehtoisesti isotooppisuhteet voivat muuttua vieraan lyijyn (Grauert et al. 1973, Williams et al. 1984) tai uraanin sekoittuessa alun perin suljettuun systeemiin (Grauert et al. 1973, Seydoux-Guillaume 2014). Yleisimpänä tekijänä zirkonin U-Pb-suhteen häiriintymiselle pidetään säteilyn aikaansaamaa kiderakenteen vaurioitumista, jonka edelleen aiheuttama hauras rakoilu edistää U-Pb-suodattumista fluidien mukana (Holland ja Gottfried 1955, Ewing et al. 1981, Yada et al. 1981, Chakoumakos et al. 1987). Tällaista metamiktista runsaasti uraania ja thoriumia sisältävien kiteiden isotooppikoostumukset sijoittuvat yleisesti kauemmas konkordiasta kuin radioaktiivisia

isotooppeja vähäisiä määriä sisältävät kiteet. Toisin sanoen, muuttumattomat kiteet menettävät vähän, tai ei lainkaan, lyijyä verrattuna muuttuneisiin metamiktisiin kiteisiin. Tämän vuoksi mittauksissa suositetaan mahdollisimman vähän muuttuneita kiteitä. Diskordanssia aiheuttavia olosuhteita tai mekanismeja on tämän lisäksi monia muitakin, eikä näiden vaikutusta mineraalien U-Pb-suhteisiin voida yksiselitteisesti kuvata. Isotooppien diffuusion on oletettu tapahtuvan sekä jaksoittaisesti (Wetherill, 1956) että jatkuvasti muuttuvalla diffuusiokertoimella koko zirkonin historian ajan (Nicolaysen 1957). Zirkonin muuttuminen on yleistä magmaattisissa prosesseissa (Gagnevin et al. 2010), mutta kehärakenteita ja heterogeenisiä zirkonikiteitä syntyy myös post-magmaattisissa prosesseissa muun muassa uudelleenkiteytymisen ja hydrotermisen muuttumisen kautta (Park et al. 2016).

3.2 Stabiilien isotooppien geokemia

3.2.1 Stabiilien isotooppien fraktioitumisesta

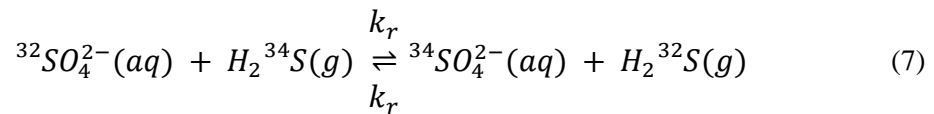
Stabiileja isotooppeja ei useinkaan tavata luonnossa täsmällisesti alkuaineen suhteellisen atomimassan määrittämässä esiintymissuhteissa. On tyypillistä, että isotooppien esiintymissuhteet ovat muuttuneet aineen läpikäymien prosessien yhteydessä ja vaihtelevat myös eri faasien välillä (Maillard 1936, Nier ja Gulbransen 1939). Kemiaalisista ja fysikaalisista prosesseista johtuvaa eri isotooppien suhteen lineaarista fraktioitumista kutsutaan massasta riippuvaksi fraktioitumiseksi. Nimensä mukaisesti prosessia säätelee isotooppien massatasapaino. Tämän lisäksi esimerkiksi ^{33}S isotoopin tiedetään fraktioituvan massasta riippumattomasti, epälineaarisesti (muun muassa Clayton et al. 1973, Farguhar et al. 2000). Fraktioitumisen voidaan katsoa olevan riippuva useista kemiallisista muuttujista, kuten atomimassasta. Suuri vaikutus on myös atomin hapetusasteella, ionisäteellä ja elektornikonfiguraatiolla (O'Neil 1986).

Alla esitettävä yleiskuvaus stabiilien isotooppien teorista ja isotooppeja fraktioivista mekanismeista perustuu Mayerin (1947), Ureyn (1947), Melanderin (1960), Bigeleisenin (1965), Richetin et al. (1997), Claytonin (1981), O'Neilin (1986), Crissin (1999) ja Chackon et al. (2001) julkaisuihin.

Isotooppien fraktioitumista kahden faasin välillä kuvataan delta-arvolla, vertaamalla näytteen isotooppikoostumusta ($R_{näyte}$) standardin isotooppikoostumukseen ($R_{standardi}$) (Richet et al. 1977):

$$\delta = \left(\frac{R_{näyte}}{R_{standardi}} - 1 \right) \times 1000 \quad (6)$$

Luonnossa stabiilien isotooppien käyttäytymistä ohjaavat tasapainotilassa tapahtuva fraktioituminen sekä kineettiset kemialliset ja fysikaaliset prosessit. Tasapainoiset prosessit ovat ioninvaihtoreaktioita, joissa isotoopit jakautuvat (poikkeavasti) eri faasien välillä. Kineettisiä prosesseja ovat esimerkiksi yhdensuuntaiset kemialliset reaktiot. Prosesseja voidaan kuvata tavallisen kemiallisen reaktion tavoin, missä isotoopit vaihtuvat faasien välillä (Urey 1946). Esimerkiksi rikin 32 - ja 34 -massaisten isotooppien jakautumista sulfaatti-ionin ja vetysulfidin välillä voidaan kuvata seuraavalla tasapainoreaktiolla, missä k_r edustaa eteen ja taaksepäin kulkevien reaktioiden nopeusvakiota:



Olettamalla isotooppien sekoittumisen olevan täydellistä, reaktion tasapainovakiota kuvaa seuraava lause (Urey 1946):

$$K = \frac{(^{34}\text{S}^{32}\text{S})_{\text{sulfaatti}}}{(^{34}\text{S}^{32}\text{S})_{\text{sulfidi}}} = \alpha \quad (8)$$

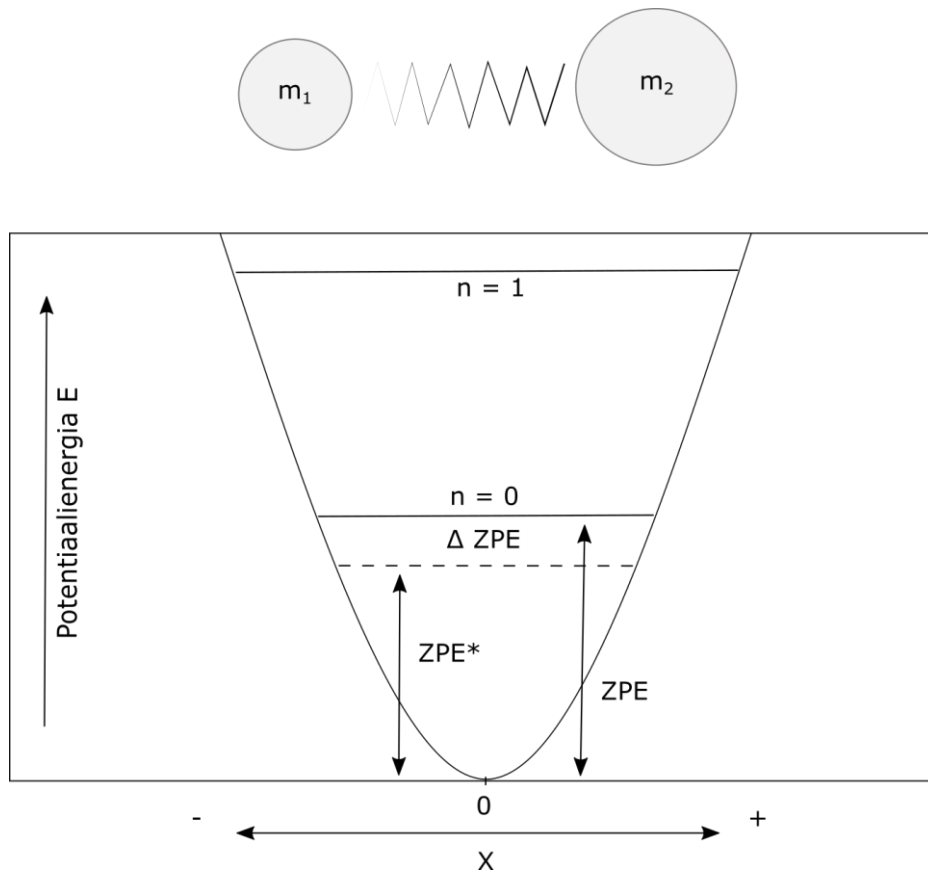
Reaktion 8 tapauksessa tasapainovakio on samanaikaisesti reaktion fraktioitumiskerroin α . Fraktioitumiskertoimien ja reaktioiden nopeuden tunteminen luo perustan isotooppien fraktioitumisen tulkinnalle luonnollisissa systeemeissä.

Isotooppien tasapainoista jakautumista faasien välillä ohjaa systeemin pyrkimys tasapainotilaan, joka saavutetaan minimoimalla vapaaenergian määrä (Bigeleisen 1965). Systeemin pyrkimys minimoida vapaaenergian määrä saavutetaan minimoimalla yhdisteiden kokonaisenergia. Isotoopin massan vaikuttaessa yhdisteen

kokonaisenergiaan, systeemin pyrkimys vapaaenergian minimoimiseen toimii isotooppeja fraktioivana tekijänä.

Bigeleisen (1965) kuvasi isotooppien vaikutusta kvanttiteorian ja kvanttimekaniikan avulla. Kvanttimekaniikka kuvaa ilmiötä harmonisena värähtelijänä, missä atomin massa vaikuttaa syntyvän molekyylin värähtelyyn. Ilmiötä voidaan mallintaa kuvaamalla kaksiatomista molekyyliä massojen m_1 ja m_2 avulla, jotka on kiinnitetty toisiinsa jousella (kuva 3). Hooken laki ilmaisee massoihin kohdistuva voiman, eli harmonisen voiman F , jousen siirtymän x (poikkeama tasapainopisteestä) ja vakion k (jousivakio) avulla seuraavasti:

$$F = -kx \quad (9)$$



Kuva 3. Ylhäällä kaavakuva kaksiatomisesta molekyylistä, kuvattuna kahtena jousella toisiinsa kiinnitettynä erimassaisena (m_1 ja m_2) atomina (harmoninen värähtelijä). Alhaalla kaavakuva harmonisen värähtelijän potentiaalienergiaerosta jousen siirtymän x poiketessa lepotilasta $x = 0$. Energiatasot on kuvattu muuttujilla n . Nollapiste-energia (ZPE) kuvastaa pohjatason $x = 0$ energian poikkeamaa perustilan energiasta $n = 0$. Raskaita isotooppeja sisältäville molekyyille nollapiste-energia (ZPE^*) on matalampi, kuin vastaavalle vain kevyitä isotooppeja sisältävälle molekyyllille. Nollapiste-energioiden ero ΔZPE ($ZPE - ZPE^*$) ajaa isotooppien fraktioitumista systeemin pyrkien alhaisimpaan mahdolliseen energiaan (mukaillen Chacko et al. (2001)).

Jousen potentiaalienergiaa PE kuvaa seuraava yhtälö:

$$PE = \frac{kx^2}{2} \quad (10)$$

Yhtälö määrittää paraabelin, jonka piste $x = 0$ määrittää potentiaalienergian minimiarvon jousen ollessa levossa. Jousen värähtelytaajuutta ν kuvaa seuraava yhtälö:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (11)$$

missä μ on redusoitu massa:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (12)$$

Jos yhtälöä 11 tarkastellaan tilanteessa, jossa muut vakiot kuin jousivakio ovat muuttumattomia, voidaan todeta värähtelytaajuuden kasvavan jousivakion arvon kasvaessa. Jos atomien kemialliset sidokset kuvataan näinä jousina, vahvemmat kemialliset sidokset näyttäisivät saavan aikaan suuremman värähtelytaajuuden kuin heikommat sidokset (Bigeleisen 1965). Jos vielä Born-Oppenheimerin approksimaation mukaisesti isotooppien vaihdolla ei ajatella olevan vaikutusta jousivakion k arvoon, molekyylin energia olisi riippumaton sen isotooppikoostumuksesta (Richet et al. 1977).

Kvanttiteoria lähestyy tilannetta toisin ja kuvaa molekyylin energian E riippuvana sen värähtelytaajuudesta ν ja energiatasosta n ($n=0,1,2,3,\dots$) seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (13)$$

missä h on Planckin vakio. Tällöin jopa energiatasolla $n = 0$ molekyylin energia on riippuva sen värähtelytaajuudesta, eikä potentiaalienergia saavuta alhaisinta mahdollista energiatasoa, pistettä $x = 0$. Systeemillä on siis aina olemassa pienin mahdollinen

nollasta poikkeava energiataso, jota kutsutaan nollapisteksi. Tämän nollapisteen ja pisteen $x = 0$ välistä energiaeroa kutsutaan nollapiste-energiaksi, ZPE (zero point energy). Yhtälön 13 mukaisesti, vaikka isotooppien potentiaalienergiakäyrät ovat identtiset, niiden nollapiste-energiat eroavat toisistaan massan vaikuttaessa värähtelytaajuuteen yhtälöiden 11 ja 12 mukaisesti (kuva 3). Yhtälöstä 14 nähdään kevyiden ja raskaiden isotooppien värähtelytaajuuden suhteen olevan seuraava:

$$\frac{\nu^*}{\nu} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^*}} \quad (14)$$

Tässä tähdellä merkityt muuttujat edustavat molekyyliä, jossa on raskaampia isotooppeja. Värähtelytaajuus on siis kääntäen verrannollinen massaan. Raskaammat molekyylit värähtelevät alhaisemmilla taajuuksilla ja niiden nollapiste-energia on alhaisempi kuin kevyillä molekyyliellä. Näin vaikuttaisi siltä, että raskaammat molekyylit ovat aina energisesti stabiilimpia kuin vastaavat kevyistä isotoopeista koostuvat molekyylit. On siis selvää, että muodostuessaan aine tekee sidoksia mielummin raskaampien isotooppien kanssa (Bigeleisen 1965).

Isotooppien fraktioitumisessa kyse on ensisijaisesti siitä, mikä aine on etusijalla sitomassa itseensä raskaita isotooppeja. Fraktioitumista ohjaa systeemin pyrkimys saavuttaa alhaisin mahdollinen energiatila, ja näin ollen raskaimmat isotoopit sitoutuvat molekyyliin joiden värähtelyenergia laskee eniten isotoopin sitoutumisen myötä. Systeemin ollessa perustilassa ($n = 0$), isotooppien vaihdosta seuraavaa energiamuutosta voidaan karkeasti mallintaa seuraavan yhtälön avulla:

$$\Delta ZPE = ZPE - ZPE^* = \frac{1}{2} h(\nu - \nu^*) = \frac{1}{2} h\Delta\nu \quad (15)$$

Yhtälön mukaisesti raskaat isotoopit suosivat ensisijaisesti ainetta, jolle ΔZPE on suurin. Jos edellä esiteltyä yhtälöä tarkastellaan värähtelytaajuuden suhteen, voidaan todeta tilanteen olevan suotuisin sidoksille, joiden värähtelytaajuus on suuri. Yhtälön 11 mukaisesti sidosten värähtelytaajuuden todettiin nousevan sidoksen vahvuuden kasvaessa. Näin raskaiden isotooppien substituoitio suosii aineita, joilla on vahvat sidokset (Bigeleisen 1965). Tämä voidaan havaita selvästi tarkastelemalla esimerkiksi

hapen fraktioitumista eri mineraalien välillä. Raskaamman hapen isotoopin ^{18}O on raportoitu esiintyvän suurempina määrinä mineraaleissa, jotka sisältävät runsaasti Si-O-sidoksia (Taylor ja Epstein 1962, Garlick 1966).

Tasapainossa tapahtuvan fraktioitumisen voimakkuuteen vaikuttavat vaihtelevat kemialliset ja fysikaaliset olosuhteet, kuten lämpötila, hapen fugasiteetti, happamuus, paine ja aineen kemiallinen koostumus. Lämpötilan T vaikutus reaktion fraktioitumiskertoimeen kuvataan ykseinkertaisesti seuraavalla yhtälöllä:

$$1000\ln\alpha = \frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} + c \quad (16)$$

Missä a , b ja c ovat empiirisesti määritettyjä vakioita. Perinteistä oletusta isotooppien tasapainoisesta fraktioitumisesta ei kuitenkaan aina voida pitää itsestään selvänä. Muun muassa rikin isotooppien on raportoitu jakautuneen epätasapainoisesti matalan lämpötilan olosuhteissa (200–350°C) sulfaatin ja sulfidin välillä (Ohmoto ja Lasaga 1982) sekä myös pyriitin läsnäollessa (Syverson et al. 2015).

Tasapainoisen fraktioitumisen lisäksi kineettiset prosessit ohjaavat isotooppien fraktioitumista. Tällaisia prosesseja ovat muun muassa yksisuuntaiset kemialliset reaktiot, sekä fysikaaliset prosessit kuten höyrystyminen tai diffuusio (Hoefs 2009). Kineettinen isotooppien fraktioituminen, suosii kevyitä isotooppeja päinvastoin kuin tasapainossa tapahtuva fraktioituminen. Kevyiden isotooppien sidokset ovat heikompia kuin raskaiden isotooppien ja näin ollen helpommin murrettavissa. Vastaavasti molekyyliä muodostettaessa vahvemmat sidokset ovat raskaampien isotooppien muodostamia, mikä johtaa kationisubstituutiossa raskaampien isotooppien rikastumiseen (Bigeleisen ja Wolfsberg 1958).

3.2.2 Kuparin stabiilit isotoopit

Kuparilla esiintyy luonnossa kaksi stabiilia isotooppia ^{63}Cu ja ^{65}Cu , joiden esiintymissuhteet ovat 69,17% ja 30,83% (Rosman ja Taylor, 1998). Kuparin fraktioitumista kuvataan yhtälön 17 mukaisesti delta-arvolla. Vakiintuneena käytäntönä, kuparin delta-arvot ilmoitetaan suhteessa NIST-SRM-976-standardiin.

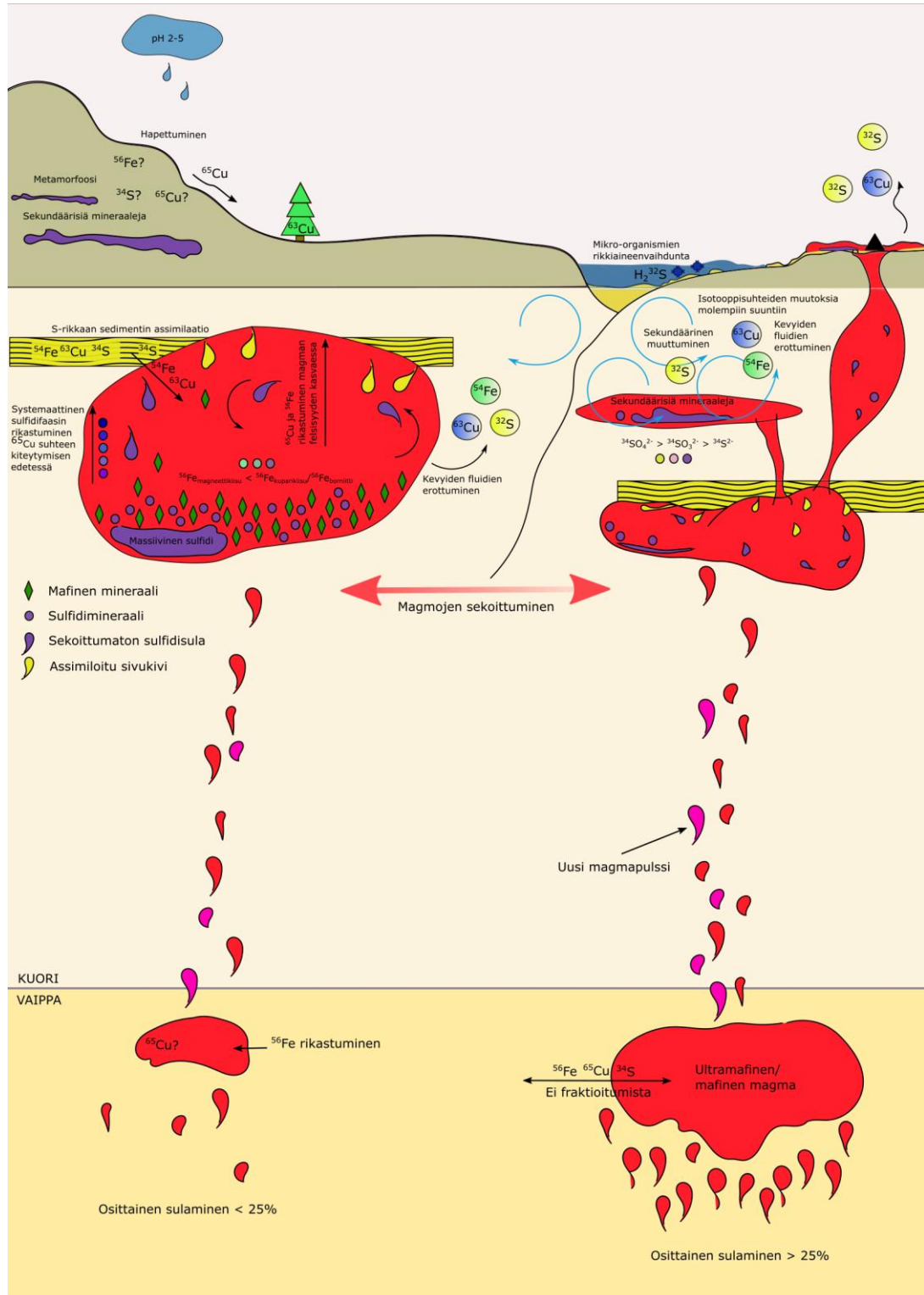
$$\delta^{65}\text{Cu} = \left(\frac{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{näyte}}}{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{NIST-SRM-976}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (17)$$

Kuparin ei ole raportoitu fraktioituvan massasta riippumattomasti, joten kaiken havaitun fraktioitumisen oletetaan olevan massasta riippuvaa. Kuparin fraktioitumista magmaattisissa ympäristöissä on mallinnettu kuvassa 3.

Lähtökohtaisesti kuparin fraktioitumisen on rajallista primääreissä magmaattisissa mineraaleissa ja korkeissa lämpötiloissa muodostuneissa sulfidimineralisaatioissa, joissa $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot jäävät lähelle kondriittisia arvoja (esimerkiksi Larson et al. 2003, Liu et al. 2015). Hiilikondriittien ja rautameteoriittien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvoiksi on raportoitu -1,5–0,5‰ (Luck et al. 2003). Laajalti vaihtelevat $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot kondriiteilla viittavat kuitenkin kuparin isotooppikoostumuksen fraktioitumiseen. Kondriiteissa tavattu vaihtelu on liitetty kahden isotooppikoostumuksiltaan selvästi erillisen alkulähteen sekoittumisen (Luck et al. 2003, 2005). Liu et al. (2015) raportoivat primitiiviselle vaipalle huomattavasti homogeenisemmän isotooppikoostumuksen $\delta^{65}\text{Cu} = 0,06 \pm 0,2\text{‰}$. Merkittävin kuparin fraktioituminen tapahtuu matalan lämpötilan redox-reaktioissa (muun muassa Zhu et al. 2000, Markl et al. 2006, Asael et al. 2007, Mathur et al. 2009, Pekala et al. 2011). Larson et al. (2003) raportoivat sekundääristen kuparimineraalien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen vaihtelevan jopa yli 9‰, sekä muodostumien sisäisen vaihtelun olevan lyhyillä etäisyyksillä jopa 1‰. Marthur et al. (2009) ovat raportoineet vielä suurempia vaihteluja supergeenisissä muodostumissa, joissa kuparimineraalien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot vaihtelevat jopa yli 25‰ (-16,96–9,98‰). Nykyiset mittaustekniikat ovat mahdollistaneet pientenkin $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen muutosten mittaamisen magmaattisista mineraaleista tarjoten uusia työkaluja magmaattisten prosessien jäljittämiseen.

Magmaattisissa olosuhteissa kuparin fraktioitumiseen on raportoitu vaikuttavan redox-olosuhteet (Larson et al. 2003, Lee et al. 2012, Sherman 2013), termodynaaminen tasapaino (Larson et al. 2003, Seo et al. 2007) ja ligandien muodostus (Seo et al. 2007). Havaittavat kuparin isotooppikoostumukset voivat edustaa muun muassa osittaista sulamista ja magman perkolaatiota (Huang et al. 2017), Rayleigh-fraktioitumista tai kineettistä fraktioitumista (Sherman 2013, Wall et al. 2011), sulfidin differentioitumista magmasta (muun muassa Lee et al. 2012, Savage et al. 2015, Zhao et al. 2017), magman

primääriä koostumusta (Malitch et al. 2014) tai sekundääristä muuttumista (Maher et al. 2011, Pekala et al. 2011, Liu et al. 2015) (kuva 4).



Kuva 4. Yksinkertaistettu kuvaus kuparin, raudan ja rikin stabiilien isotooppien fraktioitumisen perusteista

Redox-olosuhteilla ja tätä myötä redox-olosuhteita kontrolloivilla tekijöillä on suuri merkitys kuparin fraktioitumiseen. Kupari esiintyy päämääräisesti kahdella eri hapetusasteella Cu(I) ja Cu(II), jolloin sen odotetaan fraktioituvan negatiivisesti pelkistettyjen ja hapettuneiden kuparimineraalien välillä. Kuparisulfidien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen (-3,4‰ – -1,2‰) onkin todettu olevan huomattavasti matalampia kuin vastaavissa oloissa kiteytyneiden karbonaattien tai hydroksidien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot (-1,2–0,5‰), joissa kupari esiintyy hapetusasteella Cu(II) (Asael et al. 2007). Kuparin valenssia magmaattisissa mineraaleissa ja sulassa kontrolloivat hapen ja rikin fugasiteetit $f\text{O}_2$ ja $f\text{S}_2$. Korkea hapen fugasiteetti voi muuttaa kuparin hapetusastetta suosien Cu(II)-ioneja, kun taas korkea rikin fugasiteetti stabiloi Cu(I)-ioneja sisältävän sulfidifaasin (Huang et al. 2017). Kokeelliset tutkimukset ovat osoittaneet Cu^{2+} rikastumisen sulaan, ja tätä myötä $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen kasvun hapen fugasiteetin kasvaessa (Ripley et al. 2002). Kuparin fraktioituminen on liitetty tiivistä myös rikin esiintymiseen, mikä itsessään on herkkä redox-olojen muutoksille. Matalilla $f\text{O}_2$ -arvoilla rikin tyypillinen hapetusaste on S^{2-} , mikä stabiloi sulfideja, kun taas korkeilla $f\text{O}_2$ -arvoilla rikin hapetusaste on S^{6-} , jolloin sulfaatit (SO_4^{2-}) ovat stabiilimpia. Pienet hapen fugasiteetin muutokset vaikuttavat siis merkittävästi rikin liukoisuuteen ja edelleen kuparin kiteytymiseen kuparin osittumisella voimakkaasti sulfidimineraaleihin (Lee et al. 2012).

Kupari on voimakkaasti sopeutumaton kalkofiili alkuaine ja näin sen käyttäytymistä vaipan sulaessa kontrolloi voimakkaasti sitoutuminen sulfidifaasiin (kuva 4). Vaipan sulamisen asteen ollessa alhainen (< 25%) kuparin isotooppien fraktioitumisen on ajateltu olevan mahdollista osan sulfidifaasista jäädessä residuaaliin (Lee et al. 2012). Liu et al. (2015) ovat kuitenkin ehdottaneet kuparin fraktioitumisen olevan vähäistä alhaisillakin sulamisen asteilla, riippumatta residuaaliin jäävästä sulfidifaasista. Korkeilla osittaisen sulamisen asteilla (esimerkiksi komatiittinen ympäristö) tilanne on toinen, koska sula vie käytännössä mukanaan kaiken sulfidin. Korkeilla osittaisen sulamisen asteilla (> 25%) kuparin fraktioitumisen onkin todettu olevan lähes merkityksetöntä (Huang et al. 2017). Kuparin esiintyessä vaipassa sulfidimineraaleina, osittaisen sulamisen vaikutus kuparin fraktioitumiseen on vielä epäselvä alhaisilla osittaisen sulamisen asteilla, jolloin sulfidit jäävät residuaaliin.

Magmaattisten sulfidimalmien muodostuessa kuparin on todettu fraktioituvan merkittävästi sulfidisulan erottuessa yli 600°C lämpötiloissa (kuva 4). Oliiviinin ja

pyrokseenin kiteytymisen nostaessa magman Fe^{3+} -pitoisuutta, kuparia fraktioivan redox-reaktion $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ tasapaino muuttuu kohti Cu^{2+} -ioneita ja tätä myötä raskaampia isotooppeja rikastavaa koostumusta. Sulfidien kiteytymisen edetessä residuaalimagma rikastuu raskaista kuparin isotoopeista aiheuttaen systemaattisen sulfidimineraalien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen muutoksen. Sulfidimagman differentiaation on tässä yhteydessä raportoitu aiheuttavan jopa 2‰ fraktioitumisen (Zhao et al. 2017). Silikaattien kiteytymisen itsessään ei ole todettu aiheuttavan merkittävää kuparin fraktioitumista (Li et al. 2009). Jos systeemi pääsee kiteytymään tasapainotilassa, sulfidit rikastuvat kevyistä isotoopeista silikaatteihin verrattuna (Savage et al. 2015). Kuparin käyttäytyminen sulan liikkeessä maankuorella, sulfidien liuotessa ja kiteytyessä, on kuitenkin edelleen monin osin epäselvää. Myös assimilaation vaikutus syntyvän mineralisaation $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvoihin on heikosti tunnettu. Asael et al. (2007) totesivat vaihtelevien redox-olosuhteiden konsentroivan sulfideihin kuparin kevyitä isotooppeja sedimenttiympäristöissä (kuva 4). Tämän lisäksi fraktioituminen on mahdollista prosessin missä vaiheessa tahansa fluidien erottumisen yhteydessä (kuva 4). Fluidien erottumisen oletetaan suosivan ensisijaisesti kevyitä isotooppeja, jättäen residuaalin raskaista isotoopeista rikastuneeksi (Savage et al. 2015). Olettamus pohjautuu käsitykseen kineettisestä fraktioitumisesta, joka suosii kevyitä isotooppeja niiden sidosten ollessa helpommin murrettavissa. Seo et al. (2007) ovat raportoineet kuparin isotooppien päinvastaisesta käyttäytymisestä kaasufaasissa. Tutkimuksissa on todettu merkittävää fraktioitumista kaasufaasin Cu_3Cl_3 ja nestefaasin $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ välillä, raskaiden isotooppien rikastuessa kaasufaasiin. Laskettujen $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen on todettu olevan suurimmillaan matalissa lämpötiloissa (2,50–2,92‰ @ 150°C). Matalan lämpötilan hydrotermisissä ympäristöissä kuparin fraktioituminen fluidifaasin erottuessa riippuu ympäristön lämpötilan lisäksi (Seo et al. 2007) myös muista fysiokemiallisista olosuhteista, kuten pH:sta ja hapen fugasiteetista ($f\text{O}_2$), jotka voivat muuttaa $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvoja kumpaan suuntaan tahansa (Maher et al. 2011).

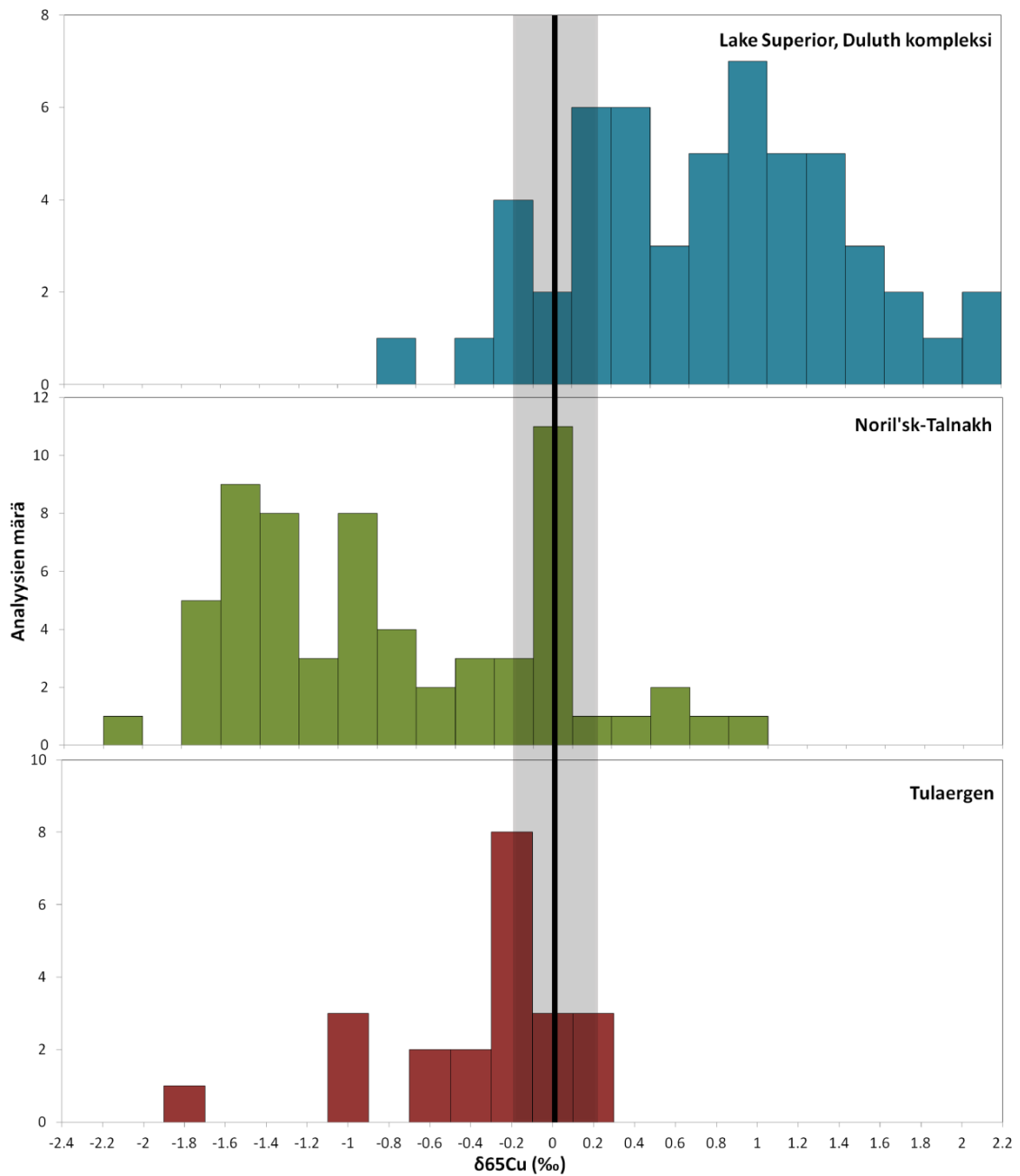
Kaiken kaikkiaan magmaattisten sulfidien Cu-isotooppikoostumuksia on raportoitu niukasti. Kuitenkin jo pienen otannan pohjalta on selvää, että kuparin isotooppikoostumukset vaihtelevat merkittävästi muodostumisympäristöstä riippuen (taulukko 2). Kolmen magmaattisen kuparin isotooppikoostumuksen suhteen parhaiten tutkitun Ni-Cu-muodostuman $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot ovat noin $0 \pm 2,2\text{‰}$ (kuva 5). Noril'skin provinsissa $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot vaihtelevat suuresti eri intruusioiden välillä ja kaikki

analyysitulokset ovat välillä -2,3–1,0‰ (Malitch et al. 2014). Alueella $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen variaatio on tulkittu mineralisaation primääriksi piirteeksi, vaikkakaan mahdollisen magmaattisen fraktioitumisen tai assimilaation vaikutusta ei ole täysin poissuljettu. Ripley et al. (2015) raportoivat Lake Superiirin alueella kuparin isotooppikoostumuksien vaihtelevan huomattavasti eri tyyppisten muodostumien välillä. Kerrosmyötäisten mineralisaatioiden $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot vaihtelevat välillä -0.85–0.45‰, kun taas virtauskanaviin liitetyissä mineralisaatioissa $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot ovat huomattavan positiivisia (0.69–1.84‰). Noril'sk-Talnakh-kompleksin tavoin Duluth kompleksin suurien isotooppivaihteluiden aiheuttavaksi mekanismiksi on ehdotettu vaihtunutta vaipan lähdettä tai magmaattisissa prosesseissa aikaansaattua fraktioitumista. Zhao et al. (2017) raportoivat vastaavasta magmaattisten Ni-Cu-mineralisaatioiden merkittävästä sisäisestä isotooppikoostumuksien vaihtelusta. Tulaergen mineralisaatiossa hajanaiset ja osin pirotteiset muodostumat saavat $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvoja rajalliselta väliltä (-0,38–0,15‰), kun taas pirotteisten ja massiivisten sulfidien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot vaihtelevat merkittävästi: -1,98‰ – -0,04‰. Pirotteisten sulfidien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot korreloivat negatiivisesti kokokiven rikki- ja kuparipitoisuuksien kanssa, ja myöhemmässä vaiheessa syntyneiden sulfidien isotooppikoostumus on raskaampi, minkä pohjalta kuparin isotoopit näyttävät fraktioituneen sulfidin ja magman differentiaation yhteydessä. Näiden lisäksi Larson et al. (2003) raportoivat Stillwaterin hydrotermisesti muuttuneen sulfidin $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvoksi -1,06‰. Sudbryn mafisessa intruusiossa esiintyville kuparikiisuille on raportoitu sekä positiivisia että negatiivisia arvoja, välillä -6,17–3,98‰ (Zhu et al. 2000, Larson et al. 2003). Arvot poikkeavat selvästi muille mafisille intruusioille raportoiduista arvoista, minkä on tulkittu johtuvan impaktin vaikutuksesta isotooppikoostumuksiin. Kokonaisuudessaan magmaattiset sulfidit vaikuttavat olevan rikastuneita ^{63}Cu :n suhteen.

Taulukko 2. Tunnetujen magmaattisten Ni-Cu-(PGE)-esiintymien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvoja.

Muodostuma	Tyyppi	Analysoitu faasi	Alin $\delta^{65}\text{Cu}\text{‰}$	Ylin $\delta^{65}\text{Cu}\text{‰}$	Lähde
Stillwater	intruusio	kuparikiisu	-1.06*	-1.06*	Larson et al. (2003)
Sudbury	impakti	kuparikiisu	-0.25	0.16	Larson et al. (2003)
Sudbury	impakti	kuparikiisu	-5.26	3.98	Zhu et al. (2000)
Bushweld	intruusio	kuparikiisu	-1.46*	-1.46*	Zhu et al. (2000)
Noril'sk-Talnakh	tulvabasaltti	Ni-Cu-sulfidit	-2.3	1	Malitch et al. (2014)
Tulaergen	intruusio	kuparikiisu	-1.98	0.15	Zhao et al. (2017)
Duluth complex	tulvabasaltti	Ni-Cu-sulfidit	-0.85	1.84	Ripley et al. (2015)

*Vain yksi analyysituloksa saatavilla



Kuva 5. Kuparin isotooppikoostumusten histogrammit magmaattisista Ni-Cu-muodostumista Lake Superiorin alueen Ni-Cu-sulfidista ($n = 53$) (Ripley et al. 2015), Noril'sk-Talnakh-kompleksin Ni-Cu-sulfidista ($n = 63$) (Malitch et al. 2014) ja Tulaergen muodostuman kuparikiisusta ($n = 22$) (Zhao et al. 2017). Primitiivisen vaipan $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvo ($0.06 \pm 0.2\text{‰}$) on merkitty kuvaan harmaalla (Liu et al. 2015).

3.2.3 Raudan stabiilit isotoopit

Raudalla tavataan luonnossa neljä stabiilia isotooppia ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe ja ^{58}Fe . Näiden esiintymissuhteet ovat 5,845%, 91,754%, 2,119% ja 0,282% (Rosman ja Taylor, 1998). Raudan fraktioituminen ilmoitetaan delta-arvona yhtälön 18 mukaisesti.

$$\delta^m\text{Fe} = \left(\frac{(^m\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{näyte}}}{(^m\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-14}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (18)$$

missä m on joko 56 tai 57. Raudan standardiksi on vakiintunut IRMM-14-standardi, jonka suhteen raudan delta-arvot ilmoitetaan. Koska raudan fraktioituminen on maassasta riippuvaa, voidaan molempia isotooppisuhteita käyttää kuvaamaan raudan fraktioitumista. Raudan isotooppien fraktioitumisen perusteet magmaattisissa ympäristöissä on esitetty kuvassa 4.

Maan pinnan olosuhteissa rauta fraktioituu redox-reaktioiden kontrolloimissa luonnon biologisissa reaktioissa sekä matalan lämpötilan rapautumis- ja muuttumisreaktioissa (Rouxel et al. 2003). Täysin muuttumattomien sedimenttien $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvojen on kuitenkin raportoitu vaihtelevan vain hieman basalttisia koostumuksia enemmän, mikä viittaa nykyisissä redox-olosuhteissa hyvin rajalliseen raudan fraktioitumiseen kemiallisessa rapautumisessa, sedimenttien kuljetuksessa ja diagenesissä. Muuttumattomille sedimenteille on kuitenkin raportoitu voimakkaan negatiivisiakin $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvoja (Beard ja Johnson 2004), jotka on osin selitetty arkeiselle ajalle rajoittuvilla raudan isotooppikoostumuksen muutoksilla.

Raudan fraktioituminen matalissa lämpötiloissa arkeisella ajalla abioottisten redox-reaktioiden ja biologisen toiminnan seurauksena tuotti arkeisille sedimenteille ominaisen Fe-isotooppikoostumuksen, joka eroaa magmaattisista ja vaipassa tavattavista raudan isotooppiarvoista (Hiebert et al. 2016). Meren sedimenttien raudan isotooppikoostumuksen on todettu muuttuneen samaan aikaan hapellisen ilmakehän kehittyessä noin 2,3 Ga sitten. Sulfidien $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot 2,8–2,3 Ga vanhoissa sedimenteissä ovat negatiivisia ja vaihtelevat laajalla välillä (-3,5–0,5‰), edustaen mitä todennäköisimmin raudan oksidien voimakasta kerrostumisesta. Voimakkaan negatiiviset Fe-isotooppikoostumukset häviävät 2,3 Ga jälkeen kerrostuneista

sedimentogeenistä sulfideista ja koostumukset muuttuvat positiivisiksi ($\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot välillä $-0,5$ – $1,2\%$). Muutoksen syyksi on ehdotettu redox-olosuhteiden muutoksen ajamaa raudan sulfidien kerrostumisen lisääntymistä suhteessa raudan oksideihin (Bekker et al. 2009). 1,7 Ga nuoremmissa sedimenttikivissä raudan isotooppiarvojen koostumusvaihtelun on todettu olevan hyvin rajallista ($-0,5$ – $0,2\%$), johtuen mahdollisesti merien Fe-pitoisuuden voimakkaasta laskusta (Rouxel et al. 2005). Myös moderneille sedimenteille on raportoitu negatiivisia koostumuksia ($-0,2\%$ – $-0,5\%$), jotka on selitetty keskiselänteiden kuumien ($> 300^\circ\text{C}$) fluidien aikaansaamilla sekundäärisillä muutoksilla (Beard et al. 2003). Beard et al. (2003) mukaan keskiselänteiden sulfidien $\delta^{56}\text{Fe}$ -koostumukset heijastavat suoraan meren $\delta^{56}\text{Fe}$ -koostumusta, mikä on edelleen seurausta ilmakehän rautapitoisuudesta ja voimakkaita ilmasto-olojen vaihteluista. Näin raudan isotooppikoostumus sedimenteissä ja sulfidissa voi kuvastaa suuria ilmastomuutoksia, kuten laajoja jääkausia. Nykytiedon mukaan suurimmat isotooppivaihtelut tavataan merenpohjan hydrotermisissä sulfideissa ja sekundäärisissä Fe-pitoisissa mineraaleissa, joissa alhaisimmat tavatut $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot ovat $-3,2\%$ (Rouxel et al. 2004 ja 2005).

Lähtökohtaisesti raudan fraktioituminen magmaattisissa olosuhteissa ja korkeissa lämpötiloissa on rajallista verrattuna sedimenteissä ja sekundäärisissä mineraaleissa tavattaviin muutoksiin. Kondriittien $\delta^{56}\text{Fe}$ -koostumus on hyvin homogeeninen, keskiarvo on $-0,015 \pm 0,020\%$ (Schoenberg ja von Blackenburg 2006). Raudan isotooppikoostumus Maan kuoressa esiintyvissä mafisissa ja intermediäärisissä syväkivissä on hieman raskaampi mutta edelleen varsin homogeeninen ($\delta^{56}\text{Fe} = 0,0 \pm 0,08\%$). $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot vaihtelavat nollan molemmiin puolin (Schoenberg ja von Blackenburg 2006, Heimann et al. 2008). Myös komatiittisten magmojen on raportoitu jäävän lähelle kondriittisia arvoja (Dauphas et al. 2010). Positiivisia $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvoja tavataan korkean SiO_2 -pitoisuuden magmoilla (esimerkiksi Poitrasson ja Freyrier 2005, Schoenberg ja von Blackenburg 2006, Lundstrom 2009, Dauphas et al. 2010, Huang et al. 2010).

Magmaattisissa ympäristöissä raudan stabiilien isotooppien fraktioitumiseen vaikuttavat redox-olosuhteet (muun muassa Williams et al. 2005, Dauphas et al. 2009, Dauphas et al. 2014, Foden et al. 2015), lämpötilagradientti (Lundstrom 2009, Huang et al. 2010, Zambardi et al. 2014) sekä sidoksien muodostumiseen vaikuttavat magmaattiset

olosuhteet, jotka kontrolloivat esimerkiksi SiO_2 -polymerisaatiota (muun muassa Dauphas et al. 2014, Sossi ja O'Neill 2017). Tämän seurauksena raudan isotooppikoostumus kokokivessä tai mineraalissa voi kuvastaa magmaattisia prosesseja, kuten fraktioivaa kiteytymistä (muun muassa Shahr et al. 2008, Teng et al. 2008, Sossi et al. 2012, Dauphas et al. 2014, Foden et al. 2015), osittaista sulamista (muun muassa Weyer et al. 2005, Williams et al. 2005, Telus et al. 2012, Teng et al. 2013), sulan erottumista (muun muassa Poitrasson ja Freydier 2005, Heimann et al. 2008, Telus et al. 2012, Zhu et al. 2015) ja subsolidusfaasin uudelleentasapainottumista (muun muassa Chen et al. 2014).

Vaipan osittaisen sulamisen yhteydessä matalilla ja kohtalaisilla osittaisen sulamisen asteilla raudan on osoitettu fraktioituvan suurimmillaan noin 0,5‰ (kuva 4). Esimerkiksi basalttisen sulan $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvojen on todettu olevan noin 0,1‰ korkeampia residuaaliin verrattuna (Williams et al. 2005). Osittaisen sulamisen asteen ollessa suuri, esimerkiksi komatiittisen magmatismen yhteydessä, raudan fraktioituminen on hyvin rajallista (kuva 4). Kontaminoitumattomien komatiittien $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvojen on raportoitu olevan lähellä nollaa, lähes kondriittisiä (Dauphas et al. 2010). Schoenberg ja von Blackenburg (2006) määrittämien kondriittien $-0,015 \pm 0,020\text{‰}$ ja mafisten magmojen $0,072 \pm 0,016\text{‰}$ $\delta^{56}\text{Fe}$ -keskiarvokoostumusten pohjalta vaikuttaa kuitenkin selvältä, että raskaat isotoopit konsentroituvat sulaan.

Magman SiO_2 -pitoisuudella on selkeä korrelaatio raudan fraktioitumisen kanssa, ja raudan fraktioitumista SiO_2 -pitoisissa magmoissa onkin tarkasteltu useissa julkaisuissa (esimerkiksi Poitrasson ja Freydier 2005, Schoenberg ja von Blackenburg 2006, Lundstrom 2009, Dauphas et al. 2010, Huang et al. 2010) (kuva 4). SiO_2 -pitoisuuden ja $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvojen positiivinen korrelaatio on kiistaton, mutta korrelaation aikaansaavasta prosessista ei olla yksimielisiä (Poitrasson ja Freydier 2005). Lundstrom (2009) on raportoinut termisen gradientin aiheuttaman diffuusion (Soret-efekti) rikastavan raskaampia raudan isotooppeja intruusion viileämpiin SiO_2 -pitoisempiin yläosiin, alempien kuumempien ja mafisempien osien rikastuessa kevyemmistä isotoopeista. Myös Huang et al. (2010) ovat todenneet raudan isotooppien fraktioitumisen olevan riippumaton silikattisen sulan koostumuksesta, ja isotooppien fraktioitumisen samoin aiheutuvan termisestä diffuusiosta. Edellisistä tulkinnoista poiketen korrelaation on myös ehdotettu aiheutuvan myöhäismagmaattisten fluidin erottuessa graniittisesta

sulasta, ei niinkään Soret-efektistä. Fluidien erottuessa jäljelle jäävä sula rikastuu raskaammista isotoopeista (Poitrasson ja Freydier 2005). Soret-efektin on kyseenalaistanut myös Dauphas et al. (2014) ehdottamalla raskaampien isotooppien rikastumisen SiO_2 -pitoisempiin faaseihin aiheutuvan tasapainofraktioitumisesta sulan ja kiteytyvien mineraalien välillä. Magman SiO_2 -pitoisuuden kasvaessa tasapainofraktioitumisen aikaansaama isotooppikoostumusero silikaattisulan ja muodostuvien kiteiden välillä kasvaa, mikä johtaa granitoidien ja ryoliittien raskaampiin isotooppikoostumuksiin.

SiO_2 -pitoisuuden lisäksi raudan fraktioitumisen magmaattisissa ympäristöissä tiedetään korreloivan vaipan hapetusasteen ja myöhempien redox-olosuhteiden kanssa. Raudan isotooppeja voidaan käyttää magmaattisten redox-prosessien tulkinnassa raudan eri hapetusasteiden Fe^0 , Fe^{2+} ja Fe^{3+} jakautuessa eri tavalla ytimen, vaipan ja kuoren välillä (Weyer et al. 2005). Redox-olosuhteiden on todettu kontrolloivan luonnollisesti myös vaihtelua eri mineraalien välillä. Vaippaperäisissä mineraaleissa spinelli edustaa suurinta, jopa 1.7‰ vaihtelua, mistä seuraa myös vaippaperäisten kivien $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvojen merkittävä vaihtelu (Williams et al. 2005).

Magman primääri Fe-isotooppikoostumus voi muuttua kontaminaation myötä, kontaminaation määrän ollessa riittävä ja/tai kontaminantin isotooppisuhteen erotessa riittävästi magman isotooppikoostumuksesta. Syväkivien, sedimenttien ja metamorfisten kivien isotooppikoostumukset ovat osin päällekkäisiä, mutta usein myös selvästi eroteltavissa toisistaan mahdollistaen kontaminaation lähteen jäljittämisen (muun muassa Beard ja Johnson 2004). Felsisissä kivissä raudan isotooppikoostumus on järjestelmällisesti raskaampi mafisiin kiviin verrattuna ja $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot kasvavat SiO_2 -pitoisuuden kasvaessa (muun muassa Poitrasson ja Freydier 2005, Lundstrom 2009). Metamorfisten kivien tapauksessa protoliittien vaihtelevat $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot ohjaavat luonnollisesti kontaminaatiossa syntyvän kiven isotooppikoostumusta. Protoliitista riippuen syntyvän kiven isotooppikoostumuksen muutos voi olla positiivinen tai negatiivinen. Sedimenttikiven assimilaatio ajaa sulan kohti kevyempää isotooppikoostumusta (kuva 4). Mikäli sedimenttikiven Fe-isotooppikoostumus on lähellä magmaattisia koostumuksia, assimilaatio ei juurikaan muuta sulan koostumusta (Hiebert et al. 2013).

Naldrett (2010) ja Mercier-Langevin et al. (2012) kuvailemaan magmaattisten sulfidimalmien syntyprosessiin pohjaten Bilenker et al. (2018) kuvasivat raudan fraktioituvan useassa eri vaiheessa magmaattisen sulfidin syntyprosessia. Prosessin ensimmäisessä vaiheessa, vaipan osittaisessa sulamisessa, raudan raskaat isotoopit konsentroituvat sulaan (esimerkiksi Williams et al. 2005, Weyer ja Ionov 2007) (kuva 4). Magman noustessa ei oleteta tapahtuvan raudan fraktioitumista, mikäli nousun aikana ei tapahdu esimerkiksi assimilaatiota tai samanaikaista kiteytymistä. Sulan jäähtyessä raudan isotooppien fraktioitumista ohjaa kiteytyvien mineraalien koostumus ja määrä sekä raudan hapetusaste ja koordinaatio mineraalissa (Sossi ja O'Neill 2017) (kuva 5). Sulfidimineraaleissa esimerkiksi magneetikiisu suosii kiteytyessään kevyitä isotooppeja (Schuessler et al. 2007), kun taas kuparikiisu ja borniitti sitovat rakenteeseensa raskaampia isotooppeja (Goh et al. 2006). On mahdollista, että rauta fraktioituu sekoittumattoman sulfidisulan ja silikaattisulan noustessa edelleen, mutta fraktiotumisen määrästä ja laadusta ei ole tarkkaa tietoa. Assimilaation yhteydessä tapahtuva fraktioituminen riippuu assimiloitavan sivukiven kootumuksesta ja assimilaation määrästä (kts. edellinen kappale). Jos sulfidin rikastuminen tapahtuu osana magman virtausta, raudan ei odoteta fraktioituvan merkittävästi. Magman jäähtyessä edelleen magmaattisen sulfidimuodostuman muodostuessa kiteytyvien mineraalien koostumus ohjaa jälleen fraktioitumista. Mahdollisten fluidien erottuminen magmasta prosessin missä vaiheessa tahansa oletettavasti konsentroi kevyet isotoopit fluidifaasiin (Heimann et al. 2008) (kuva 4).

Magmaattisten sulfidimuodostumien raudan isotooppisuhteita tunnetaan vielä melko niukasti, ja tunnetuista muodostumista raportoituja $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvoja on rajallisesti. Taulukkoon 3 on listattu muutaman tunnetun esiintymän isotooppikoostumukset. Abitibin vihreäkivivyöhykkeellä sijaitsevan Hartin Ni-Cu-PGE-mineralisaatiota luonnehtivat negatiiviset $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot, jotka mineralisoituneilla alueilla ovat alhaisimmillaan -1,5‰. Mineralisoitumattomassa vyöhykkeessä arvot ovat lähempänä kondriittisia arvoja, välillä -0,1–0,1‰ (Hiebert et al. 2016). Hartin isotooppikoostumusta on selitetty kuoren materiaalin assimilaatiolla ja koostumuksen vaihtelut assimiloituneen materiaalin määrän vaihtelulla. Hiebert et al. (2013) raportoivat Voisey's Bay muodostuman $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvoiksi -0,21–0,41‰. Hartin muodostumasta poiketen voimakkain vaihtelu on siellä tavattu sulfidiköyhässä vyöhykkeessä, vaikkakin muodostuman synty on Hartin tavoin selitetty kontaminaatiomallilla. Bilenker et al.

(2018) raportoivat saman muodostuman kuparikiisun $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvoksi -0,28‰. Venäjän Noril'sk-Talnakh intruusion raudan isotooppikoostumuks on -0,34–0,2‰. Sudbury edustaa isotooppikoostumukseltaan keveintä muodostumaa, $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvo on alhaisimmillaan -0.89‰ (Bilenker et al. 2018).

Taulukko 3. Tunnettujen magmaattisten sulfidiesiintymien $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvoja

Ikä	Muodostuma	Tyyppi	Sulfidifaasi	Alin $\delta^{56}\text{Fe}$	Ylin $\delta^{56}\text{Fe}$	Lähde
Arkeinen	Hart	Komatiitti	Ni-Cu-PGE	-1.5	0.2	Hiebert et al. (2016)
	Mount Keith	Komatiitti	Fe-Ni	-0.4	0.4	Bekker et al. (2009)
	Phoenix	Intruusio	Ni-Cu-PGE	-0.37	-0.09	Fiorentini et al. (2012)
Proterotsooinen	Voisey's Bay	Anortosiitti-graniitti-troktoliitti	Ni-Cu-Fe	-0.02	0.14	Hiebert et al. (2013)
		Anortosiitti-graniitti-troktoliitti	Magneettikiisu	-0.26	-0.28	Bilenker et al. (2018)
	Sudbury	Impakti	Cu-Ni	-0.89	0.19	Bilenker et al. (2018)
	Raglan	Komatiitti	Magneettikiisu	-0.22	-0.2	Bilenker et al. (2018)
Fanerotsooinen	Noril'sk-Talnakh	Tulvabasaltti	Cu-Ni	-0.34	0.2	Bilenker et al. (2018)

3.2.4 Rikin stabiilit isotoopit

Suurin osa rikistä, 94,93%, esiintyy luonnossa rikin kevyimmän isotoopin ^{32}S muodossa. Tämän lisäksi rikiltä tavataan luonnossa kolme muuta stabiilia isotooppia ^{33}S , ^{34}S ja ^{36}S , joiden esiintymissuhteet ovat 0,76%, 4,29% ja 0,02% (Rosman ja Taylor, 1998). Stabiilien isotooppien lisäksi rikillä on 21 radioaktiivista isotooppia, joiden puoliintumisaika on erittäin lyhyt, poislukien ^{35}S , jota muodostuu ilmakehässä ^{40}Ar -hiukkasten hajotessa kosmisen säteilyn vaikutuksesta (Peters 1959). Isotoopin lyhyen puoliintumisajan (87 päivää) takia sen tarkastelu luonnollisissa sulfidimineraaleissa ei kuitenkaan ole mielekäästä. Suuri osa rikin fraktioitumisesta on massasta riippuvaa fraktioitumista, vaikkakin arkeisella ajalla rikin tunnetaan kuitenkin fraktioituneen massasta riippumattomasti (Farquhar et al. 2000, Farquhar ja Wing 2003).

Rikin massasta riippuva fraktioituminen ilmoitetaan yleisesti yhtälön 19 mukaisesti: Tässä m edustaa tarkasteltavan rikin isotoopin massalukua (36, 34, 33).

$$\delta^m S = \left(\frac{(^mS/^{32}S)_{näyte}}{(^mS/^{32}S)_{VCDT}} - 1 \right) \times 1000 \quad (19)$$

Perinteisesti isotooppi ^{34}S esitetään kevyen ^{32}S -isotooppin suhteen, mutta vastaava suhde voidaan esittää myös muille isotoopeille. Yleisesti rikin mittauksissa käytettävä standardi on troiliitti Viennan Canyon Diablo (VCDT) rautameteoriitista, jonka $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -suhde on 0,0450 (Ault ja Jensen 1963). Rikin massasta riippuvan fraktioitumisen perusteita on kuvattu kuvassa 5.

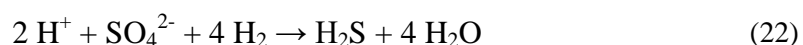
Edellä esitellyn rikin massasta riippuvan fraktioitumisen lisäksi rikin ^{33}S ja ^{36}S isotooppien tiedetään fraktioituneen massasta riippumattomasti. Laajimmin tunnettu ja käytetty näistä on ^{33}S , jonka muutoksia kuvaamaan käytetään $\Delta^{33}\text{S}$ -arvoa

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - \left[\left(\frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} + 1 \right)^{\lambda_{RFL}} - 1 \right] \times 1000 \quad (20)$$

Tässä λ_{RFL} on $\delta^{34}\text{S}$ ja $\delta^{33}\text{S}$ massojen välistä fraktioitumista kuvaavan suoran kulmakerroin (0,515).

Rikin massasta riippumaton fraktioituminen on liitetty arkeisen ajan prosesseihin, koska se havaitaan voimakkaana muodostumisissa, jotka ovat syntyneet ennen 2,4 Ga. Arkeisissa muodostumisissa tavattavat $\Delta^{33}\text{S}$ -arvot vaihtelevat välillä -2,5–8,1‰, tätä nuorempien muodostumien $\Delta^{33}\text{S}$ -signaali on homogeeninen (Farquhar et al. 2000). Valtaosan tästä fraktioitumisesta on esitetty tapahtuneen yläilmakehässä UV-säteilyn aikaansaamissa fotokemiallisissa reaktioissa. Muutokset $\Delta^{33}\text{S}$ -signaalissa on liitetty hapellisen ilmakehän syntyyn, minkä seurauksena varhaisen otsonikerroksen muodostuminen on suojannut ilmakehän alempia osia fraktioitumista aiheuttavalta UV-säteilyltä (Farquhar et al. 2000, Farquhar ja Wing 2003). $\Delta^{33}\text{S}$ -signaali ei muutu magmaattisissa prosesseissa ilman merkittävää arkeisen kuoren kontaminaatiota.

Maan pinnan olosuhteissa tapahtuvan rikin fraktioitumisen seurauksena ^{34}S :n muutoksiksi on raportoitu jopa yli 100‰ (Drake et al. 2015). Merkittävimpänä rikin ^{32}S ja ^{34}S massaerojen aikaansaamana fraktioitumisprosessina pidetään mikro-organismien rikkiaineenvaihdunnan seurauksena tapahtuvaa sulfaatin pelkistymistä järvien ja merien sedimenteissä (Habicht ja Canfield, 2001). Näistä yhden ryhmän muodostavat tehtävään erikoistuneet prokaryootit, jotka saavat energiansa katalysoimalla eksergonisia kemiallisia reaktioita. Organismi käyttää orgaanista hiiltä tai vetykaasua H_2 hapettimena pelkistäen sulfaatit. Bakteerit hajottavat sulfaatti-ionin S-O -sidoksen ja erittävät aineenvaihdunnan lopputuotteena vetysulfidia H_2S :



Bakteerien erittämä H_2S rikastuu kevyen isotoopin ^{32}S -suhteen jättäen jäljelle jäävät sulfaatit isotooppisuhteeltaan raskaammiksi. Sulfaatin pelkistyksestä aiheutuvan ^{34}S fraktioitumisen on mitattu voimakkaimmillaan aiheuttavan 46‰:n muutoksen rikin isotooppisuhteissa (Habicht ja Canfield, 2001). Pelkällä organismien katalysoimalla sulfaatin pelkistymisellä ei kuitenkaan pystytä selittämään luonnon sedimenteissä tavattavaa jopa 70‰:n vaihtelua rikin isotooppisuhteissa (Canfield ja Teske, 1996). Muutoksia on selitetty sulfidin hapettumisella ja rikin välimuotojen disproportionaatiolla. Sulfaatin pelkistymisessä syntyvästä sulfidista jopa 80–95% hapettuu useiden välimuotojen kautta takaisin sulfaatiksi (Jørgensen 1982). Prosessin välimuotoina tavataan sulfiittia SO_3^{2-} , alkuainemuotoista rikkiä (S) ja tiosulfaattia $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Sulfaattia pelkistävästä bakteereista osa kykenee tuottamaan disproportionaatioreaktion kautta tiosulfaatista tai sulfiitista sulfaattia tai sulfidia (Bak ja Pfennig 1987, Janssen et al. 1996). Sulfidien hapettumisen aikaansaama fraktioituminen on merkittävää ja sen aikaansaama muutos $\delta^{34}\text{S}$ arvoissa on jopa 20‰ (Kaplan ja Rittenberg, 1964). Disproportionaatioreaktioiden aikaansaama fraktioituminen on tätäkin merkittävämpää, reaktion aiheuttaessa ^{34}S isotoopin suhteen jopa 37‰:n köyhtymisen sulfidissa (Habicht et al. 1998). Merkittävän isotooppisuhteiden muutoksista tekee isotooppikoostumusten säilyminen sedimenteissä. Kulloinkin isotooppisignaali bakteerien tuottamassa rikkivedyssä voi tallentua

metallisulfideihin (esimerkiksi lyijyhohteseen tai pyriittiin) ja jäljelle jäävät sulfaatti-ionit voivat saostua esimerkiksi baryyttina BaSO_4 .

Magmaattisissa olosuhteissa rikin fraktioitumista pidetään sedimentaatioprosesseihin verrattuna vähäisenä. Vaippaperäisissä magmakivissä tavattavat rikin $\delta^{34}\text{S}$ -arvot vaihtelevat huomattavasti sedimenttiperäisiä isotooppikoostumuksia pienemmällä vaihteluvälillä ja ne rajoittuvat lähelle kondriittisia arvoja, vaihdellen välillä -2 – 2‰ (Ripley ja Li 2003). Vertauskohteeksi meteoriittien $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen painotettu keskiarvo on $0 \pm 1\text{‰}$, kivimeteoriittien eri faasien välillä $\delta^{34}\text{S}$ -arvot vaihtelevat välillä $-5,5$ – $2,5\text{‰}$ (Kaplan ja Hulston, 1966).

Chaussidon et al. (1989) tutkivat vaippaperäisissä kivissä esiintyvien sulfidien $\delta^{34}\text{S}$ -arvoja ja totesivat niiden vaihtelevan huomattavasti ($-4,9$ – 8‰). Tutkimuksen tuloksen valossa vaippa on rikin $\delta^{34}\text{S}$:n suhteen heterogeeninen. Sittenmin rikin on esitetty fraktioituvan sulfidia muodostavissa prosesseissa, eikä vaipan heterogeenisyyttä pidetä ainoana isotooppisuhteiden vaihtelua aiheuttavaa tekijänä. Rikin fraktioitumiseen tiedetään vaikuttavan muun muassa redox-olosuhteet, ja tätä myötä rikin hapetusaste. Raskas ^{34}S rikastuu molekyyliin, joissa rikin hapetusaste on korkeampi, siten että ^{34}S rikastuminen seuraa sekvenssiä $\text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{S}^{2-}$ (Bachinski 1969) (kuva 4). Teoreettisesti näin saman systeemin sulfaattimineraalien $\delta^{34}\text{S}$ arvot ovat korkeampia kuin sulfidimineraaleilla. Sakai et al. (1982) totesivat osan ^{34}S fraktioitumisesta johtuvan sulfaatin ja sulfidin välisestä ioninvaihdosta. Fraktioitumisen on esitetty olevan mahdollista syvissä magmakammioissa, ennen sulan varsinaista kiteytymistä (Malitch et al. 2014). Näiden lisäksi magmasta erottuvat rikkiipitoiset fluidit voivat vaikuttaa rikin isotooppikoostumukseen koko mineralisaation syntyprosessin ajan (kuva 4). Hapen fugasiteetista riippuen fluidin erottuminen voi joko rikastaa tai viedä mukanaan raskaita isotooppeja. Korkeilla $f\text{O}_2$ -arvoilla magman sulfaatti-sulfidi-suhde nousee johtaen fluidien paetessa sulan rikastumiseen ^{34}S :n suhteen (Sakai et al 1982). Mandeville et al. (2009) totesivat magmasta poistuvien kaasujen mahdollistavan jopa 14‰ :n muutoksen alkuperäisiin $\delta^{34}\text{S}$ -arvoihin.

Monessa tapauksessa voimakkain vaikutus magmaattisen sulfidimuodostuman rikin isotooppikoostumukseen on assimilaatiolla, koska assimiloitava sedimenttien isotooppikoostumus poiketeaa usein huomattavastikin magmaattisista

isotooppikoostumuksista (kuva 4). Sivukiven kyky jättää muodostuvaan sulfidiin merkittävä $\delta^{34}\text{S}$ -signaali riippuu kuitenkin suuresti sivukiven $\delta^{34}\text{S}$ -arvoista, mahdollistaen muutokset sekä positiiviseen että negatiiviseen suuntaan. Sulfidirikkaissa systeemeissä, joissa $\delta^{34}\text{S}$ -signaali jää lähelle kondriittisia arvoja, magman oletetaan assimiloineen sivukiveä, jonka $\delta^{34}\text{S}$ -arvot ovat myös lähellä kondriittisia arvoja (Thode et al. 1961, Schwarcz 1973).

Rikin isotooppikoostumus on eniten tutkittu tässä läpikäytävistä isotooppisysteemeistä, ja tunnetuista mineralisaatioista on olemassa runsaasti isotooppidataa. Valittujen Ni-Cu-PGE-mineralisaatioiden $\delta^{34}\text{S}$ -arvoja on esitetty taulukossa 4. Komatiittiseen magmatismiin liittyvien Ni-Cu-(PGE)-mineralisaatioiden (Vaara, Hietaharju, Hart) $\delta^{34}\text{S}$ -arvot sijoittuvat usein pienelle vaihteluvälille lähelle kondriittisia arvoja alhaisia määriä rikkiä sisältävien intrusioiden tavoin (Merensky reef, UG2) (Konnunaho et al. 2013, 2016, Hiebert et al. 2016). Etenkin arkeisia komatiittisia muodostumia ja niiden assimilaatiota tarkasteltaessa, lähellä kondriittisia arvoja olevat $\delta^{34}\text{S}$ -arvot selittyvät ainakin osin arkeisen ajan alhaisemmalla organogeenisellä aktiivisuudella ja tätä myötä niukemmalla rikin organogeenisellä fraktioitumisella. Tästä johtuen esimerkiksi Bushveldin Merensky reefin ja UG2 muodostumien S-pitoisen sedimenttiaineksen assimilaation vaikutus on kiistanalainen, $\delta^{34}\text{S}$ -arvot ovat hyvin lähellä kondriittisia arvoja (1,1–3,2‰) (Penniston-Dorland et al., 2012). Rikin ^{33}S isotoopin analyysien ja hivenalkuianalyysien pohjalta Bushveldin Merensky reef ja UG2 mineralisaatiot tuottaneiden magmojen on kuitenkin ehdotettu olevan peräisin heterogeenisestä vaipan lähteestä, eikä niinkään assimiloineen sivukiveä (Penniston-Dorland et al. 2012).

Nuoremmissa sulfidiköyhissä systeemeissä, kuten Stillwaterin J-M -reefillä, $\delta^{34}\text{S}$ -arvot jäävät luontaisesti lähelle kondriittisia arvoja. Sulfidiköyhässä magmassa rikin konsentraatiovaatimukset täyttyvät helpommin rikin liukoisuuden magmaan ollessa korkea (Zientek ja Ripley 1990 ja Penniston-Dorland et al. 2012). Sitä vastoin sulfidirikkaissa systeemeissä (Duluth, Noril'sk-Talnakh, Sudbury), missä vaadittavan rikin määrä on suuri, $\delta^{34}\text{S}$ -arvot ovat yleisesti positiivisia viitaten merkittävään rikin assimilaatioon kuoren materiaalista (Malitch et al. 2014, Ripley et al. 1981, Schwarcz 1973 ja Penniston-Dorland et al. 2008). Sudburyn tapauksessa tulkintaa kontaminaatiosta kuoren materiaalilla tukee dellen $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen lasku liikuttaessa sivukiven kontaktista kohti intrusioon keskustaa (Schwarcz 1973).

Taulukko 4. Tunnettujen sulfidimineralisaatioiden $\delta^{34}\text{S}$ -koostumuksia.

Ikä	Muodostuma	Tyyppi	Sulfidit	Alin $\delta^{34}\text{S}$	Ylin $\delta^{34}\text{S}$	Lähde
Arkeinen	Hart, Abitibi	Komatiitti	Ni-Cu-(PGE)	-3.8	1.7	Hiebert et al. (2016)
	J-M reef, Stillwater	U-tyyppi*	Ni-Cu-(PGE)	-1	7.2	Zientek ja Ripley. (1990)
	Vaara	Komatiitti	Ni-Cu-(PGE)	1.5	2.2	Konnunaho et al. (2013)
	Hietaharju	Komatiitti	Ni-Cu-(PGE)	2.1	2.7	Konnunaho et al. (2016)
Proterotsooinen	Sudbury	Impakti	Cu-Ni	0.5	7.2	Schwarcz (1973)
	Duluth complex	Tulvabasaltti	Cu-Ni	0.2	15.3	Ripley (1981)
	Merensky reef, Bushveld	U-tyyppi*	Ni-Cu-PGE	1.1	2.6	Penniston-Dorland et al. (2012)
	UG2, Bushveld	U-tyyppi*	Ni-Cu-PGE	2.2	3.2	Penniston-Dorland et al. (2012)
	Platreef, Bushveld	U-tyyppi*	Ni-Cu	2.7	11.4	Penniston-Dorland et al. (2008)
	Lomalampi	Komatiitti	Ni-Cu-PGE	9.8	10.5	Törmänen et al. (2016)
Fanerotsooinen	Noril'sk-Talnakh	Tulvabasaltti	Ni-Cu	-0.7	13.8	Malitch et al. (2014)

*U-tyypin magma on korkean magnesiumin basalttinen andesiitti.

3.2.5 Yhdistetyt isotooppianalyysit malmigeologiassa

Magmaattisten Ni-Cu-(PGE)-malmien syntyedellytyksen ollessa ulkopuolisen rikin lisäys, useimmiten sivukiven assimilaation kautta (muun muassa Keays ja Lightfoot 2010, Leshar ja Groves 1986), stabiilien isotooppien tutkimus voi tarjota tehokkaan työkalun sulfidimalmien paikallistamiseen ja alkuperän tutkimukseen. Magmaattisten malmien tapauksessa syntyvien mineralisaatioiden isotooppisignaalin oletetaan edustavan sekä magmaattisten että assimilaatiossa perittyjen sivukiven isotooppisignaalien sekoitusta. Kuparin, raudan ja rikin stabiilien isotooppien käyttö perustuukin ensisijaisesti kuorellisen kontaminaation havaitsemiseen sulfidin isotooppikoostumuksen vaihtelun perusteella.

Rikin isotooppien tutkimus tarjoaa yksinään tehokkaan työkalun kuoren assimilaation havaitsemiseen, koska sedimenttien rikin $\delta^{34}\text{S}$ -arvot eroavat usein huomattavasti vaippaperäisistä koostumuksista (esimerkiksi Ripley ja Li 2003). Biogeenistä rikkiä sisältävien esiintymien $\delta^{34}\text{S}$ -arvot vaihtelevat merkittävästi ja ovat usein negatiivisia (esimerkiksi Ripley ja Li 2003). On kuitenkin huomattava että yhtäläillä voimakkaasti vaihtelevat positiiviset $\delta^{34}\text{S}$ -arvot voivat indikoida kontaminaatiota ja kuoren assimilaatiota. Perinteisten $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen lisäksi etenkin komatiittisten mineralisaatioiden tutkimuksessa hyödylliseksi ovat osoittautuneet ^{33}S -isotooppitutkimukset.

Kontaminaatiota on toisinaan vaikea selittää pelkkien $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen pohjalta, koska biogeeninen aktiivisuus on ollut heikkoa komatiittisten mineralisaatioiden synnyn aikana (muun muassa Hieber ja Bekker 2010, Konnunaho et al. 2013, Ripley ja Li 2017). $\Delta^{33}\text{S}$ -arvot voivat paljastaa arkeisen kuoren assimilaation, koska $\Delta^{33}\text{S}$ -arvojen voimakas vaihtelu rajoittuu arkeisiin sedimenttikiviin.

Kuten rikin tapauksessa, myös sulfidimineraalien raudan isotooppikoostumukseen oletetaan tallentuvan mahdollisesti assimiloituneen sivukiven alkuperäinen isotooppikoostumus (muun muassa Li et al. 2003, Ripley et al. 2003, Ripley ja Li 2017). Rikistä poiketen raudan isotooppikoostumuksen vaihtelu on kuitenkin voimakkaampaa muun muassa sulamisen, kiteytymisen, ja redox-olosuhteiden vaikutuksesta. Raudan isotooppien avulla on näin mahdollista jäljittää perusteellisemmin kiteytymiseen johtaneita olosuhteita ja prosesseja. Raudan isotooppien tarkasteleminen suhteessa rikin isotooppikoostumuksen tarkastelu suhteessa rikin isotooppikoostumukseen sulfideissa on osoittautunut tärkeäksi työkaluksi kuoren assimilaation (kontaminaation) tutkimisessa ja tätä kautta myös malmipotentialin arvioimisessa. Rikin ja raudan isotooppikoostumusta vertaamalla on pystytty arvioimaan prosesseja koko magmaattisen sulfidin elämänkaaren ajalta (muun muassa Bekker et al. 2009, Fiorentini et al. 2012, Hoffman et al. 2014, Hiebert et al. 2016).

Malitch et al. (2014) ovat käyttäneet rikin ja kuparin isotooppisuhteita Noril'sk-Talnakh mineralisaation tutkimuksessa: yksittäisten mineralisaatioiden analyysien isotooppikoostumukset sijoittuvat lähelle toisiaan, mutta yleiskuvassa laskevien $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen todettiin korreloivan nousevien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen kanssa. Yksittäisen muodostuman sisällä nähtävän kuparin ja rikin isotooppisuhteiden negatiivisen korrelaation todettiin ilmentävän taloudellisesti merkittäviä mineralisaatioita ja korrelaation onkin ehdotettu voivan toimia taloudellisesti potentiaalisten Ni-Cu-(PGE)-mineralisaatioiden indikaattorina. Zhao et al. (2017) tutkivat Tulaergen muodostuman kuparin isotooppikoostumuksia ja huomasivat yhteyden kuparin isotooppien ja rikin määrän välillä. Muodostuman sisällä $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen kasvu korreloi negatiivisesti kokokiven rikin konsentraation kanssa. Tulaergen muodostumassa raskaimmat kuparin isotoopit tavataan pirotteisessa vöhykkeessä, $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen laskiessa systemaattisesti kohti massiivista sulfidimalmia. Fraktioituminen on tulkittu rautarikkaiden mineraalien kiteytymisen aikaansaaman redox-tasapainon muutoksen seuraukseksi. Tutkimuksen

tulosten pohjalta intruusion sisäinen kuparin isotooppien tarkastelu voi tarjota työkalun magmaattisen Ni-Cu-mineralisaation paikantamiseen kuparin isotooppikoostumuksen muutosten ($\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen systemaattinen lasku mentäessä kohti massiivista sulfidimalmia) indikoidessa sulfidirikkaita magmoja.

4. TUTKIMUSALUEEN SIJAINTI JA GEOLOGIA

4.1 Tutkimusalue

Tutkimusalue (kuva 6) kattaa suuren osan Savukosken kunnan alueesta ja pohjoisimpia osia Sallan kunnan alueesta. Tutkimusalueen länsiraja kulkee Sallan rajanylityspaikalta luoteeseen Savukosken kylän kautta Lokan tekojärvelle, pohjoisraja Lokan tekojärveltä Korvatunturille. Idässä alue rajautuu valtion rajaan. Tutkimusalue on suurelta osin osa Karjalan provinssia, ja kattaa koko Itä-Lapin arkeiseksi tulkitun alueen, Itä-Lapin arkeisen kompleksin (Gaál ja Gorbatshev 1987). Uudet tutkimukset on keskitetty alueen ultramafisiin (komatiittisiin) muodostumiin, jotka sijaitsevat Kemihaaran erämaa-alueella lukuun ottamatta Kemijoen itäpuolella.

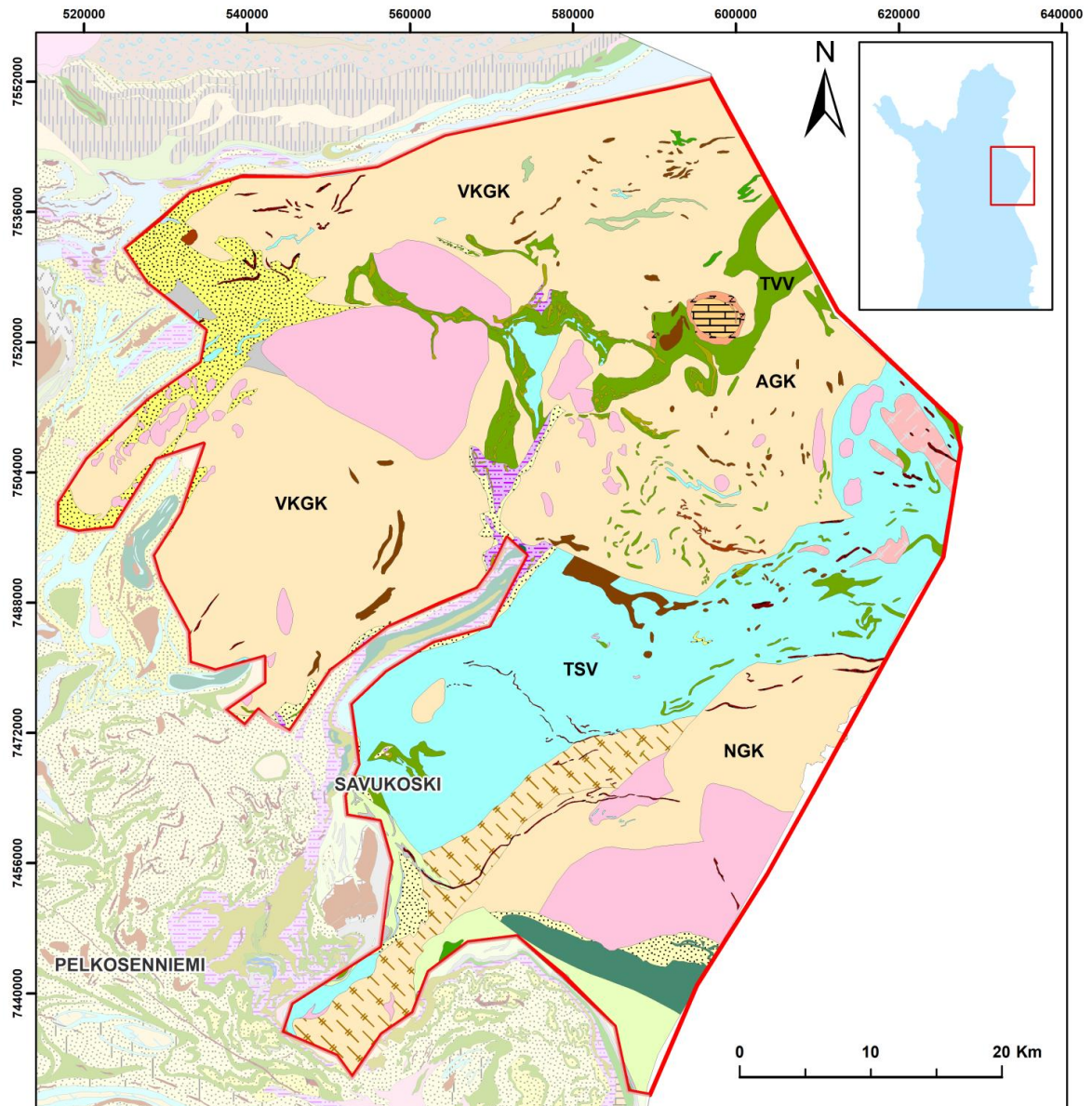
4.2 Itä-Lapin arkeinen kompleksi

Itä-Lapin kallioperä muodostaa pienen osan Fennoskandian kilven laajasta arkeisesta kuoresta, joka ulottuu Kuolan niemimaalle ja Venäjän Karjalaan. Fennoskandian kilven arkeinen alue on perinteisesti jaettu Karjalan (Karelian), Belomorian ja Kuolan provinssihin (Kola Peninsula). Näistä Karjalan provinssi on laajin ja kattaa myös suuren osan Itä-Lapin arkeisesta alueesta (Gaál ja Gorbatshev 1987). Itä-Lapin arkeisen kompleksin Karjalan provinssiin luetut pohjoisimmat osat rajautuvat tektonisesti pohjoisessa Kuolan provinssiin. Kompleksin eteläosien gneissit on tulkittu Belomorian provinssin Venäjältä Suomen puolelle ulottuviksi jatkeiksi, jotka vaihtuvat etelässä jälleen Karjalan provinssiin kuuluviksi migmatiittisiksi ja granitoidisiksi kiviksi (Gaál ja Gorbatshev 1987, Juopperi 1994). Myös joitain Naruskan ja Kemihaaran alueiden granitoidikomplekseja on ehdotettu osaksi Belomorian provinssia (Juopperi 1994). Alueen heikkojen paljastumisolosuhteiden ja monimuotoisen historian vuoksi

tektonisista suhteista ei kuitenkaan olla täysin yksimielisiä. Viimeisimpien tulkintojen mukaan koko Itä-Lapin arkeeisen alueen on tulkittu kuuluvan osaksi Karjalan provinssia (Juopperi ja Vaasjoki 2001, Nironen 2017).

Itä-Lapin arkeeinen alue koostuu suurelta osin laajoista migmatiittisten ja granitoidisten kivien alueista, joiden sisällä esiintyy vulkaanisten ja sedimenttisten kivien muodostamia vihreäkivi- ja kiilleliuske-paragneissivyöhykkeitä sekä paleoproterotsooisia intrusioita. Alue rajautuu pohjoisessa Lapin granuliittivyöhykkeeseen sekä etelässä ja lännessä paleoproterotsooiisiin liuskeisiin. Idässä vastaavat yksiköt jatkuvat Venäjän puolelle.

Alueen yleisgeologinen kuvaus perustuu Mikkolan (1941) ja Juopperin (1994) alueella tekemiin kartoituksiin, joiden pohjalta alue on jaettu viiten yksikköön (kuva 6): Vintilänkaira-Kemihaaran (VKGK), Ahmatunturin (AGK) ja Naruskan granitoidikomplekseihin (NGK) sekä suprakrustisiin Tulppion vihreäkivi (TVV)- ja Tuntsan paragneissivyöhykkeisiin (TSV), jotka Juopperin töissä kulkevat myös nimillä Tulppion sviitti ja Tuntsan sviitti (Juopperi 1994). Perinteisen stratigrafisen luokittelusysteemin mukainen jaottelu alueella on ollut haastavaa monimuotoisten metamorfisten ja plutonisten assosiaatioiden vuoksi. Alueen kallioperä on myös paikoittain heikosti paljastunut, ja tästä johtuen verrattain vähän tutkittu. Keski- tai korkean asteen metamorfoosi sekä voimakas monivaiheinen deformaatio on tuhonnut lähes kaikki primäärirakenteet ja tehnyt yksiköiden keskinäisten ikäsuhteiden määrittämisen ja sisäisen jaottelun hankalaksi. Monessa tapauksessa meso- ja neoarkeeisten kivien jakautuminen on ollut vaikea määrittää. Myös paleoproterotsooisten intrusiivisten kivien esiintyminen arkeeisissa komplekseissa on heikosti tunnettu (Nironen 2017). Alueen geokronologinen tuntemus on parantunut huomattavasti Juopperin ja Vaasjoen (2001) raportin myötä, joka kattaa lähes kaikki Itä-Lapin arkeeiselta alueelta tunnetut vuosituhaten vaihteeseen mennessä tehdyt iänmääritykset.



Litologia

Graniitti	Ryoliitti	Ultramafinen puolipinnallinen kivi	Biotiittiparaliuske
Montsogranitti	Dasiitti	Karbonatiitti	Grafiitti-sulfidiparaliuske
Enderiitti	Intermediäärinen vulkaaninen kivi	Silikaattisilttikivi	Biotiittiparagneissi
Syenitti	Basalttinen andesiitti	Ortokonglomeraatti	Kvarts-maasälpäparagneissi
Gabro	Mafinen vulkaaninen kivi	Mafinen vulkanoklastinen konglomeraatti	Biotiitti-sarvivälkeparagneissi
Sarvivälkegabro	Basaltti	Dolomiittinen karbonaattikivi	Kvarts-maasälpägneissi
Anortosiitti	Fe-tholeiittinen basaltti	Raitainen rautakivi	Sarvivälkegneissi
Ultramafinen kivi	Korkean Mg-pitoisuuden basaltti	Granofyyri	Granaatti-sarvivälkegneissi
Peridotiitti	Mafinen tuffi	Serpentiiniitti	Amfiboliitti
Pyrokseniitti	Ultramafinen vulkaaninen kivi	Kvartsitti	Granaatti-kordieriittigneissi
Olivinihornblendiitti	Komatiitti	Ortokvartsitti	Tonaliittinen migmatiitti
Felsinen vulkaaninen kivi	Peridotiittinen komatiitti	Arkoosikvartsitti	Graniittinen migmatiitti
	Doleriitti	Serisiittikvartsitti	Migmatiittinen paragneissi

Kuva 6. GTK:n julkaiseman Suomen kallioperän saumattoman ja mittakaavattoman karttatietokannan DigiKP200:n pohjalta muokattu Itä-Lapin kallioperäkarta ja jako suurimpiin litotektonisiin yksiköihin Juopperin (1994) mukaan: Vintilänkaira-Kemihaaran (VKGK), Ahmatunturin (AGK) ja Naruskan granitoidikompleksit (NGK) sekä Tulppion vihreäkiivi (TVV)- ja Tuntsan paragneissivyöhykkeet (TSV). Tututkimusalue on rajattu karttaan punaisella.

4.3 Granitoidikompleksit

Vintilänkaira-Kemihaaran, Ahmatunturin ja Naruskan granitoidikompleksit koostuvat pääasiassa tonaliittisista, granodioriittisista ja graniittisista gneisseistä, jotka sisältävät vaihtelevia määriä gneissi- ja amfiboliittisulkeumia (kuva 6). Granitoidit ovat voimakkaasti deformatuneita etenkin alueen pohjoisosissa, mikä ilmenee gneissien raekoon pienenemisenä ja voimakkaana liuskeisuutena (Mikkola 1941).

4.3.1 Naruska

Naruskan granitoidikompleksi sijoittuu Itä-Lapin arkeisen alueen kaakkoisimpiin osiin (kuva 6). Kompleksi rajautuu etelässä paleoproterostooisiin ylityöntyneisiin liuskeisiin, idässä kompleksi jatkuu Venäjälle. Granitoidin pohjoiskontaktin luonne Tuntsan sviitin kanssa on osin vaihtuva; kontaktivyöhykkeessä on havaittavissa sekä myloniittiutuneita osia että selkeää vaihtumista (Mikkola 1941). Kompleksi koostuu pääosin graniittisista ja tonaliittisista gneisseistä, joita leikkaavat kauttaaltaan nuoremmat diabaasijuonet (Juopperi 1994). Kompleksin graniittisista ja tonaliittisista gneisseistä vanhin zirkoni-ikä on (2744 ± 5 Ma) Jauratustunturin tonaliitista (kuva 7). Naruskajoen graniittinen gneissi on huomattavasti nuorempi (titaniitti-ikä 2647 ± 3 Ma) (kuva 7). Geokronologisesti näiden väliin jäävät Keppervaarojen tonaliitti (zirkoni-ikä 2702 ± 5 Ma) sekä Suoltijoen graniitti (zirkoni-ikä 2721 ± 15 Ma) (kuva 7). Aluetta leikkaa 30 km pitkä ja 20–50 km leveä metadiabaasijuoni, jonka titaniitti-ikä on 1888 ± 23 Ma. (Juopperi ja Vaasjoki 2001).

4.3.2 Ahmatunturi

Ahmatunturin granitoidikompleksi sijoittuu Naruskan granitoidikompleksista pohjoiseen ja sen eteläraja Tuntsan sviitin paragneissien kanssa on Naruskan granitoidikompleksin ja Tuntsan sviitin kontaktin tavoin epäselvä (kuva 6). Mikkola (1941) tulkitsi kontaktin alueella esiintyvät sarvivälkegneissit kuuluvaksi Tuntsan sviitin gneisseihin. Juopperin (1994) mukaan nämä gneissit kuuluvat Ahmatunturin granitoidikompleksiin, ja kontakti on asteittain vaihtuva. Todennäköisimpänä vaihtoehtona Juopperi (1994) kuitenkin esittää kontaktin olevan tektoninen, jolloin

sarvivälkegneissit edustaisivat myloniittiutuneita tonaliitteja. Pohjoisessa kontakti on selkeämpi: granitoidikompleksi rajautuu Tulppion sviitin vulkaniitteihin. Lännessä granitoidit rajautuvat paleoproterotsooiisiin liuskeisiin ja jatkuvat idässä Venäjän puolelle. Kompleksi koostuu vaihtelevasti magnetoituneista tonaliittisista gneisseistä, joiden joukossa esiintyy epätasaisesti mafisia, intermediäärisiä ja felsisiä kivilajifragmentteja (Juopperi 1994). Mujuvaarasta, Ahmatunturin kaakkoispuolelta, tonaliittisesta gneissistä määritetty zirkoni-ikä (2833 ± 22 Ma) (kuva 7) edustaa nykytiedolla Itä-Lapin arkeisen alueen vanhimpia ikä. Tätäkin vanhempi hyvin diskordantti ikä (2896 ± 8 Ma) on määritetty Rannimmaiselta Sotatunturilta (kuva 7) (Mujuvaarasta luoteeseen noin 25 km) (Juopperi ja Vaasjoki 2001).

4.3.3 Vintilänkaira-Kemihaara

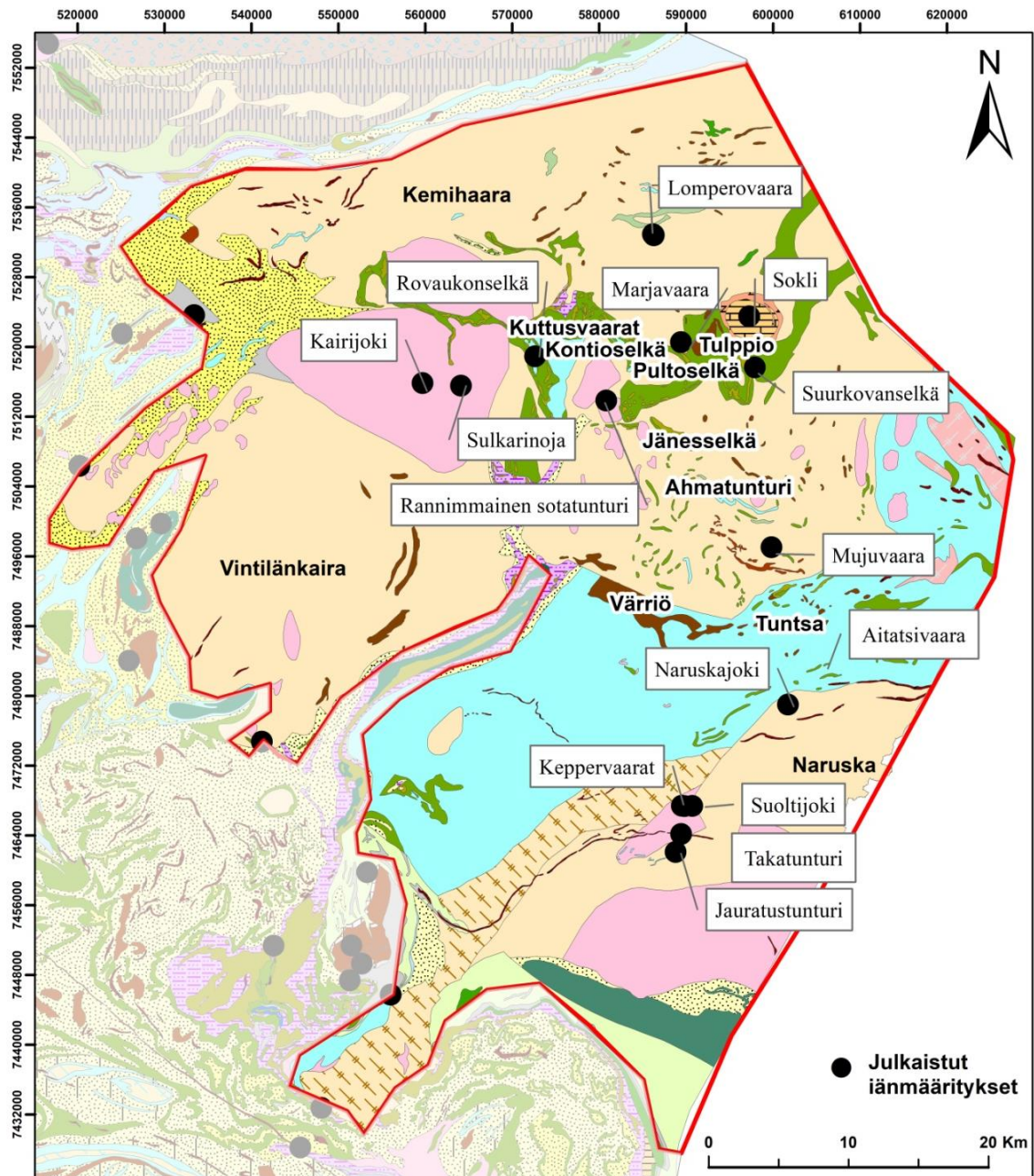
Vintilänkairan-Kemihaaran granitoidikompleksi sijoittuu alueen pohjoisimpiin osiin, rajautuen pohjoisessa tektonisesti Lapin granuliittivyöhykkeeseen (kuva 6). Etelässä ja lännessä kompleksi rajautuu paleoproterotsooiisiin liuskeisiin, kaakkoislaidalla Tulppion sviitin vulkaniitteihin. Alue on muihin Itä-Lapin komplekseihin verrattuna heikosti paljastunut ja verrattain vähän tutkittu, ja sen geologinen tulkinta perustuu lähes täysin Mikkolan (1941) tekemään aluekuvaukseen. Kompleksista puhuttaessa pohjoinen Kemihaaran osa on usein erotettu eteläisestä Vintilänkairan osasta. Vintilänkairan alue koostuu tonaliittisista gneisseistä, joita graniitit ja pegmatiitit leikkaavat. Vintilänkairan pohjoisosassa tavataan heterogeenisiä ja voimakkaasti suuntatuneita gneissejä, jotka on tulkittu arkeisiksi. Väitettä tukee Kairijoen alueen graniitista määritetty zirkoni-ikä (kuva 7) (Meriläinen 1976). Ikätulos on kuitenkin hyvin diskordantti, eikä anna yksiselitteistä ikää alueelle. Zirkonianalyysien pohjalta alueen graniitit voisivat kuulua 2730 Ma tai 2500 Ma ikäryhmään (Meriläinen 1976). On kuitenkin otettava huomioon, että samasta graniitista analysoitu titaniitti-ikä on 2500–2600 Ma. Juopperi ja Vaasjoki (2001) ovat sittemmin analysoineet saman Kairijoen näytteen uudelleen saaden titaniitti-ikäksi lähes konkordantin 2541 ± 11 Ma. Alueen arkeista luonnetta tukee edelleen Lomperovaaran tonaliitista, graniitista ja mafisesta enklaavista tehdyt zirkoni-ikä (kuva 7) (2805 ± 4 Ma, 2571 ± 59 Ma ja 2832 ± 6 Ma) (Juopperi ja Vaasjoki 2001). Vintilänkairan-Kemihaaran granitoidikompleksin todennäköisesti luotettavin ikä on Lomperovaaran tonaliitin zirkoni-ikä 2805 ± 4 Ma (Juopperi ja Vaasjoki, 2001).

Vintilänkairan eteläosissa tavataan pohjoista aluetta homogeenisempiä ja massamaisempia graniitteja, jotka on tulkittu paleoproterotsooisiksi, koska ne leikkaavat paleoproterotsooisia liuskeita (Mikkola 1941). Vintilänkairan pohjoisemmasta osasta, Sulkarinojalta (kuva 7), on analysoitu graniitti, jonka monaziitti-ikä on 1897 ± 9 Ma (Juopperi ja Vaasjoki 2001). Diskordantin iän on tulkittu kuvaavan ajankohtaa (minimi-ikää), jolloin systeemin isotermin on alittanut 520°C . Sulkarinojan graniitin on todettu edustavan pienialaista paleoproterotsooista magmatismia (Juopperi ja Vaasjoki 2001).

Kemihaaran puoleinen osa (kuva 7) Vintilänkairan-Kemihaaran-kompleksista koostuu Mikkolan (1941) mukaan pienirakeisista, juovaisista ja apliittimaisista gneissigraniiteista. Juopperi (1994) tulkitsi nämä migmatisoituneiksi tonaliittisiksi gneisseiksi. Alueelle ovat tyypillisiä magneettisessa anomaliakartassa selkeästi erottuvat pienialaiset magneettiset häiriöt. Näiden on ajateltu edustavan Tuppion sviitin ultramafisten liuskeiden jäänteitä. Osan ultramafisista osueista on myös ehdotettu olevan paleoproterotsooisia (Juopperi 1994). Alueella esiintyy myös karkearakeisempia graniittisia intruusioita. Näistä Vintilänkairan-Kemihaaran-kompleksin ja Tulppion vihreäkivivyöhykkeen kontaktivyöhykkeellä sijaitsevaa sarvivälkepitäistä Marjavaaran muodostumaa (kuva 7) on tutkittu tarkemmin. Vartiainen ja Woolley (1974) esittivät Marjavaaran esiintymän syeniittiseksi intruusioksi, jolle sarvivälkkeestä tehty K-Ar- α -iänmääritys antoi tulokseksi 1740 ± 35 Ma. Vartiainen ja Woolley (1974) tulkitsivat iän intruusion iäksi, mutta eivät poissulkeneet mahdollisuutta, etteikö ikä voisi olla metamorfinen. Sittemmin Juopperi ja Vaasjoki (2001) tulkitsivat Marjavaaran syeniittisen muodostuman arkeiseksi: Zirkonin U-Pb-iänmäärityksen yläleikkaus antoi Marjavaaran iäksi 2795 ± 20 Ma.

4.4 Paragneissi- ja vihreäkivivyöhykkeet

Suprakrustiset Tulppion vihreäkivi- ja Tuntisan paragneissivyöhykkeet erottuvat granitoidien lomasta pitkänomaisina kapeina vyöhykkeinä (Juopperi 1994, Gaál ja Gorbatshev 1987). Vyöhykkeet koostuvat pääasiassa voimakkaasti deformatuneista ja metamorfoituneista metasedimenteistä ja -vulkaniiteista (Juopperi 1994). Kontaktit granitoidien kanssa ovat yleensä tektonisia, poislukien Tuntisan paragneissivyöhykkeen kontaktit Naruskan ja Ahmatunturin granitoidikomplekseihin, jotka ovat osittain vaihtuvia.



Kuva 7. Itä-Lapin tutkimusalueen keskeisimmät muodostumat ja julkaistujen iänmäärityskohteiden sijainti. Taustalla GTK:n (Suomen kallioperän saumattoman ja mittakaavattoman karttatietokannan) DigiKP200:n pohjalta muokattu Itä-Lapin kallioperäkartta. Kartan litologian selite on esitetty kuvassa 6. Tutkimusalue on rajattu karttaan punaisella.

4.4.1 Tuntsan paragneissivyöhyke

Tuntsan paragneissivyöhyke sijoittuu Naruskan ja Ahmatunturin väliin jatkuen pitkänomaisena noin 10–25 km leveänä kaistaleena Savukoskelta Venäjän rajalle (kuva 6). Vyöhyke rajoittuu pohjoisessa Ahmatunturin granitoidikompleksiin, etelässä Naruskan granitoidikompleksiin ja lännessä paleoproterotsooiseen liuskejaksoon.

Vyöhyke koostuu suurelta osin yhtenäisestä ei-magneettisesta kvartsi-maasälpagneissistä ja kiillegneissien muodostamasta alueesta, jonka primäärirakenteet ovat tuhoutuneet täysin keskiasteisessa metamorfoosissa. Aluetta leikkaavat nuoremmat, jopa satoja metrejä paksut diabaasijuonet, paikoin runsaakin pegmatiitit sekä muutaman metrin paksuiset tonaliittijuonet. Vyöhykkeeseen liittyy myös amfiboliitteja ja ultramafisia kiviä, jotka esiintyvät pitkänomaisina luiroina gneissien väleissä; nämä on tulkittu alkuperältään vulkaanisiksi (Juopperi 1994). Samankaltaisia kiviä tavataan runsaasti Tuntsan paragneissivyöhykkeen pohjoispuolella sijaitsevalla Tulppion vihreäkivivyöhykkeellä. Tuntsan paragneissivyöhykkeen pohjoislaidalla esiintyy laajempia yhtenäisiä ultramafisia massoja, jotka Juopperin ja Vaasjoen (2001) mukaan ovat mafisten kerrosintruusioiden tulokanavia. Tuntsan paragneissivyöhykkeen itäosassa sijaitsevasta Aitatsivaaran gneissistä (kuva 7) määritetyn zirkoni-ian mukaan, alueen tonaliittisten tai granodioriittisten gneissien ikä on 2710 Ma (Juopperi 1994).

4.4.2 Tulppion vihreäkivivyöhyke

Suurin yhtenäinen alue Tulppion vihreäkivivyöhykkeestä sijoittuu Tuntsan paragneissivyöhykkeestä noin 15–30 km pohjoiseen Ahmatunturin ja Vintilänkairan-Kemihaaran granitoidikompleksien välissä (kuva 6). Vyöhykkeen itäiset jatkeet ulottuvat venäjälle. Paleotsooinen Soklin karbonatiitti (kuva 7) on tunkeutunut Tulppion vihreäkivivyöhykkeen ja Kemihaaran granitoidikompleksin kontaktivyöhykkeeseen. Itä-Lapin arkeisella alueella esiintyy runsaasti myös muita, pienempiä Tulppion vihreäkivivyöhykkeen kaltaisia esiintymiä, joiden kuuluminen Tulppion vihreäkivivyöhykkeeseen on kuitenkin epävarmaa (Juopperi 1994).

Kokonaisuutena Tulppion vihreäkivivyöhyke on Tuntsan paragneissivyöhykettä huomattavasti epäyhtenäisempi ja pienempi. Se koostuu suurelta osin keskiasteessa metamorfoituneista amfiboliiteista ja ultramafiiteista sekä niihin liittyvistä vulkaanisperäisistä kvartsi-maasälpäliuskeista (Juopperi 1994). Primäärirakenteiden puuttumisesta huolimatta Juopperi (1994) on tulkinnut amfiboliitit arkeisiksi veteen purkautuneiksi tholeiittisiksi laavoiksi ja näihin liittyvät ultramafiitit komatiittisiksi laavoiksi tai näiden kumulaateiksi. Virransalo (1985) jakoi alueen litologian perusteella

kolmeen muodostumaan: Kuttusvaara, Rovaukonselkä ja Jänesselkä (kuva 7). Kuttusvaara-muodostuma koostuu metakomatiiteista ja -tholeiiteista, Rovaukonselkä-muodostuma happamista metavulkaniiteista, paragneisseistä ja migmatiiteista ja Jänesselkä-muodostuma pääosin metakomatiiteista. Alueen ultramafisten kumulaattien synnystä, kuten myös iästä, on esitetty myös poikkeavia käsityksiä (katso alaluvut 3.5.2.2 ja 3.5.2.4). Mikkolan (1941) tutkimusten pohjalta Tulppion vihreäkivivyöhykkeen länsiosissa, lähellä paleoproterotsooisia liuskeita esiintyvät ultramafiset kumulaatit voisivat edustaa paleoproterotsooisia intrusiiveja. Juopperin ja Vaasjoen (2001) mukaan Suurkovanselän alkalisyeniitti ja Rovaukonselän kvartsi-maasälpäliuske ovat arkeisia. Suurkovanselän alkalisyeniitti leikkaa paikoin Tulppion vihreäkivivyöhykkeen amfiboliitteja ja ultramafiitteja, ja sen titaniitti-ikä on 2683 ± 1 Ma (kuva 7). Syeniitin on ajateltu liittyvän Ahmatunturin granitoidikompleksiin tai mahdollisesti Marjavaaran syeniittiin (Juopperi ja Vaasjoki 2001). Rovaukonselän kvartsi-maasälpäliuske on Juopperin ja Vaasjoen (2001) mukaan felsinen vulkaniitti. Neljä analysoitua zirkonifraktiota osoittautuivat hyvin diskordanteiksi ja näytteistä on raportoitu vain yläleikkausikä (referenssiviivan ja konkordian leikkauspistettä vastaava ikä) 2855 Ma. Tämän lisäksi Juopperi (1994) on raportoinut kolmen kiillegneissi- ja kahden kvartsi-maasälpägneissin T_{DM} -malli-ikäsi noin 2800–2900 Ma (Huhma 1991). Näiden tulosten pohjalta Tulppion vihreäkivivyöhyke, tai ainakin sen itäisimmät osat, ovat arkeisia.

4.5 Näytteenottohteiden geologia

4.5.1 U-Pb-geokronologia

4.5.1.1 *Pultoselkä*

Pultoselkä sijaitsee Ahmatunturin granitoidikompleksin ja Tulppion vihreäkivivyöhykkeen kontaktin tuntumassa noin 7 km Soklin karbonaattiista lounaaseen (kuva 7). Pultoselän laen kaakkoispuolella tavataan heikko pienialainen magneettinen anomalia. Alue koostuu kahdesta pienialaisesta 40–60 m pitkästä, sekä 20 m leveästä, voimakkaan liuskeisesta tremoliittikiviyksiköstä, joita ympäröi granitoidi. U-Pb-äänmääritys näyte otettiin ympäröivästä granitoidista. Turun nikkeliprojektin

kartoituksien yhteydessä tremoliittikivijäänteet on tulkittu granitoidisen pohjan päällä virranneiksi ohuiksi komatiittisiksi laavapatjoiksi, mutta myöskään mahdollista myöhempää siirrostumista ei ole täysin poissuljettu (Halkoaho et al. 2003).

4.5.1.2 Kontioselkä

Kontioselkä on osa Ahmatunturin granitoidikopleksia ja sijaitsee noin 4,5 km Kuttusvaarojen laelta kaakkoon (kuva 7). Alueella ei ole magneettisia anomalioita. Alueelta kartoitettiin Turun yliopiston Lapin Ni-projektin yhteydessä korkean magnesiumpitoisuuden basaltteja (Halkoaho et al. 2003). Basaltit esiintyvät hienorakeisen granitoidin ympäröimänä ja ovat suurelta osin muuttuneita, päämineraaleina tavataan serpentiiniä, kloriittia ja amfibolia. Itä laidalla basaltit rajautuvat epidosiittiin. Kompleksia leikkaa kaksi graniittipegmatiittia, joista pohjoisemmasta otettiin iänmääritysnäyte.

Kontioselältä 12 km kaakkoon, Maaaimmaisen Sotatunturin itäpuolelta, Jänesselältä otettiin kolmas iänmääritysnäyte (kuva 7). Jänesselän geologia on esitetty tarkemmin alaluvussa 3.5.2.

4.5.2 Cu-Fe-S-isotooppigeokemia

4.5.2.1 Kuttusvaarat

Kuttusvaarat on osa Tulppion vihreäkivivyöhykettä ja sijaitsee noin 20 km länteen Soklin karbonatiitista (kuva 7). Virransalo (1985) erotti Kuttusvaarat omaksi muodostumakseen (Kuttusvaara-muodostuma). Alue muodostuu lähinnä karkearakeisista serpentiini-tremoliittikivistä ja näiden yhteydessä tavattavista voimakkaasti poimuttuneista tremoliitti-kloriittiliuskeista. Analysoitavat näytteet kerättiin ultramafisista kivistä, näiden karbonatiittiutuneita muunnoksista ja ultramafiitteja leikkaavista felsisistä juonista. Ultramafiset kivet ovat komatiitteja, komatiittisia laavoja tai komatiittisia basaltteja ja niiden MgO-pitoisuus vaihtelee välillä 12–40%. Päämineraaleja ovat serpentiini, tremoliitti, oliviini, karbonaatti, kloriitti, talkki ja antofylliitti. Komatiittisten basalttien päällä tavataan voimakkaasti liuskeisia

amfiboliitteja, jotka on tulkittu tholeiittisiksi basalteiksi (Virransalo 1985). Kivien MgO-rikkaimmat osat on tulkittu subvulkaanisiksi silleiksi ja pieniksi intruusioiksi. Primäärakenteita ei alueelta tunneta (Virransalo 1985, Juopperi 1994), mutta maanpäällisiä syntyolosuhteita kuvastavia breksiarakenteita tavataan (Virransalo 1985). Magneettisessa anomaliakartassa Kuttusvaarojen alueella on useampi selkeä teräväräinen magneettinen anomalia.

4.5.2.2. Värriö

Värriön ultramafinen muodostuma sijaitsee Tuntsan paragneissivyöhykkeen keskivaiheilla Ahmatunturin granitoidikompleksin ja Tuntsan paragneissivyöhykkeen rajan tuntumassa (kuva 7). Alueella erottuu magneettisessa anomaliakartassa voimakas, noin 12 km pitkä ja keskimäärin 1,5 km leveä luode-kaakko-suuntainen magneettinen anomalia. Kompleksi on jaettu neljään lohkoon, joista luoteisin ns. Värriön lohko edustaa kompleksin päälohkoa. Kompleksin kaakkoiset jatkeet on nimetty Liessijoen, Venehaaran ja Leppäselän lohkoiksi (Törmänen et al. 2007, Lahti et al. 2007). Myös Tuntsan paragneissivyöhykkeelle sijoittuvan Siurujoen muodostuman on ehdotettu kuuluvan osaksi Värriön ultramafista muodostumaa (Koistinen 1987).

Muodostuman kivet ovat pääasiassa duniitteja, jotka vaihtuvat reunoja kohti pyrokseeniiteiksi (Papunen et al. 1977, Vuollo 1986, Törmänen et al. 2007). Läntisen päälohkon lounaiskontaktissa sekä länsipään pohjakontaktissa tavataan lisäksi gabromaisia kiviä, joista isotooppinäytteet on kerätty. Muodostuman keskiosat ovat säilyneet verrattain muuttumattomina verrattuna reunaosiin, missä tavataan selvemmin serpentiiniytyneitä, talkkiutuneita ja karbonaattiutuneita kiviä (Vuollo 1986, Törmänen et al. 2007). Muodostuman on ajateltu edustavan gabro-wehrliittiassosiaation intruusiota (Peltoniemi 1984). Myös Vuollo (1986) ja Törmänen et al. (2007) tulivat samaan päätelmään ja pitivät näitä paleoproterotsooisen komatiittisen magman tulokanavakumulaatteina. Värriöjoen alueella on tehty malminetsinnällisiä tutkimuksia (Lahti et al. 2007, Törmänen et al. 2007), joissa ei tavattu selkeitä viitteitä Ni-Cu-PGE-mineralisaatiosta.

4.5.2.3 Tulppio

Tulppion duniittinen muodostuma sijaitsee Tulppion vihreäkivihiöhykkeellä Soklin lounaispuolella (kuva 7). Muodostuma erottuu alueen magneettisessa anomaliakartassa voimakkaana noin 5 km pitkänä ja 1,5 km leveänä koillis-luode suuntaisena häiriönä. Muodostuma koostuu pääasiassa oliviinirikkaista ultramafiiteista, duniiteista sekä gabroluokan kivistä, jotka rajautuvat ympäristön liuskeisiin, gneisseihin sekä näiden karbonatiittiutuneisiin muunnoksiin. Analysoitavat isotooppinäytteet kerättiin muodostuman gabroluokan kivistä.

Tulppion päämineraaleina tavataan oliviinia, serpentiiniä, talkkia, karbonaattia ja kloriittia (Heikura et al. 2010). Duniitti on pysynyt keskiosistaan lähes muuttumattomana, ainoastaan sen reunat ovat serpentiiniytyneet. Raontäytteinä esiintyy hienorakeisia kvartsijuonia, jotka liittyvät duniitin serpentiiniytymiseen alhaisessa paineessa (Papunen et al. 1977). Kauniskangas (1987) tulkitsi Tulppion duniittisen osan syntyneen merellisessä repeämisvyöhykkeessä pintaan purkautumalla, tai matalana intruusiona. Myös Heikura et al. (2010) tulkitsivat Tulppion duniitin komatiittisen magman oliviinirikkaaksi kumulaatiksi, joka edustaa tulokanavaintruusiota tai laava-allasta. Tulppion duniittiin liittyy kaksi heikosti PGE-Ni-mineralisoitunutta vyöhykettä (Heikura et al. 2010).

4.5.2.4 Jänesselkä

Jänesselkä sijaitsee Tulppion vihreäkivihiöhykkeen läntisen osan eteläpuolella ja sitä ympäröi Ahmatunturin granitoidikompleksi (kuva 7). Muodostuma erottuu magneettisella kartalla selkeärajaisena anomaliana. Kompleksi koostuu vaihtelevista komatiittisista kivilajeista, pyrokseeniiteista sekä gabroidisista osista. Kaksi isotooppinäytettä otettiin muodostuman gabroidisesta osasta. Jänesselkä muistuttaa mineraalikoostumukseltaan vahvasti Kuttusvaarojen komatiitteja, mutta erilaisen hivenalkuainekoostumuksen perusteella se on eroteltu omaksi muodostumakseen (Peltoniemi 1984, Virransalo 1985, Kauniskangas 1987). Jänesselän kivet ovat koostumuksen perusteella komatiitteja tai komatiittisia basaltteja. Päämineraaleina esiintyvät tremoliitti, kloriitti ja serpentiini. Peltoniemi (1984) tulkitsi Jänesselän ultramafiitit gabro-wehrliitti-intruusion mafiseksi kumulaatiksi, jonka kantamagma oli

pikriittinen. Ultramafiitit muodostavat kuitenkin selvän komatiittisen trendin CMA-diagrammilla (CaO , MgO , Al_2O_3), minkä lisäksi rakenteelliset seikat puoltavat muodostuman kuulumista arkeeseen Tulppion vihreäkivivyöhykkeeseen (Kauniskangas 1987). Myös Virransalo (1985) tulkitsi ultramafiitit arkeeisiksi, mutta kuitenkin Kuttusvaaroja nuoremmiksi metavulkaniiteiksi.

5. AINEISTO JA NÄYTTEIDEN KUVAUS

5.1 Aineisto

Työssä käytetty aineisto koostuu sekä alueelta jo olemassa olevasta tutkimustiedosta että Helsingin yliopiston ja Geologian tutkimuskeskuksen koulutusyhteistyöprojektin aikana 2017–2018 kerätystä uudesta aineistosta.

Alueelta on olemassa verrattain vähän tutkimustietoa ja aikaisemmat tutkimukset rajoittuvat muutamaaan alueen yleisgeologiseen kuvaukseen, sekä kouralliseen malminetsintäraportteja. Outokumpu Oy, Rautaruukki Oy ja Geologian tutkimuskeskus ovat tutkineet alueen merkittävimpiä ultramafisia muodostumia pääasiassa 1980- ja 2000-luvuilla (muun muassa Törmänen et al. 2007, Heikura et al. 2010, 2011). Tämän lisäksi Oulun yliopisto tutki aluetta osana Arkeisten alueiden malmiprojektia 1980-luvulla (Piirainen 1985). Alueelta on myös olemassa Turun yliopiston ”Lapin Ni-projektin” aineistoa 1970-luvulta (Papunen et al. 1977).

Käsitys tutkimusalueen geologiasta perustuu edelleen Mikkolan (1941) alueelta tekemään yleisgeologiseen kuvaukseen, ja osittain tämän pohjalta koottuun Juopperin (1994) yleiskatsaukseen Itä-Lapin arkeisesta kallioperästä. Edellä mainittujen aineistojen lisäksi projektin käytössä oli GTK:n havainto- ja analyysiaineisto sekä Turun yliopiston ”Lapin Ni-projektin” analyysiaineisto.

Uudet tutkimukset on tehty osana Helsingin yliopiston ja Geologian tutkimuskeskuksen yhteistyöprojektia, jonka tavoitteena on tutkia Itä-Lapin komatiittisten muodostumien syntyä, malmipotentiaalia ja metallogeniaa. Tutkimusten suunnittelun pohjana olivat

edellä mainitut aineistot. Uudet tutkimukset on kohdistettu alueille, joilta ei ole olemassa aiempaa tutkimusaineistoa, tai alueille, joilta jo olemassa oleva aineisto on puutteellista (esimerkiksi Lapin Ni-projektin puutteellinen REE-data).

Kallioperäkartoitus ja siihen liittyvä näytteenotto tehtiin kesien 2017 ja 2018 aikana. Alueelta tehtiin yhteensä 151 uutta kallioperähavaintoa, 202 uutta kivilajihavaintoa ja kerättiin 153 uutta näytettä. Näytteenotto tehtiin kivivasaralla. Kallioperäkartoitusten pohjalta muokattu alueen kallioperäkarta on esitetty kuvassa 6. Useat, etenkin Kemihaaran ja Ahmatunturin granitoidinkompleksien alueilla, aiemmin ultramafiiteiksi tai amfiboliiteiksi tulkitut kohteet osoittautuivat magnetiittipitoisiksi gneisseiksi.

5.1.1 U-Pb-geokronologia

U-Pb-ianmäärittäystä varten tutkimusalueelta kerättiin kolme näytettä kesän 2017 kartoitusten yhteydessä. Näytteet on nimetty Geologian tutkimuskeskuksen nimeämiskäytännön mukaisesti: HMHO-2017-10.1 (GTK:n A-näytenumero A2469), HMHO-2017-16.1 (A2470) ja JHTE-2017-35.2 (A2468). Tarkemmat näytetiedot on esitetty alaluvussa 5.2.1, taulukossa 5 ja näytepisteet kuvassa 8. Näytteet kerättiin kohteista, missä felsinen, U-Pb-ianmäärittäykseen soveltuva, kivi esiintyy kontaktissa ultramafiitin kanssa. Kerättyjen näytteiden tutkimuksella pyrittiin näin epäsuorasti selvittämään ultramafisten esiintymien geokronologiaa.

5.1.2 Cu-Fe-S-isotooppigeokemia

Alkuperäisen tutkimussuunnitelman mukaisesti sulfidien stabiilien isotooppien tutkimukseen vaadittava näytteenotto oli tarkoitus tehdä kesän 2017 kenttäkauden yhteydessä. Tutkimusalueen ultramafista kivstä tavattiin kuitenkin varsin vähän sulfideja, eikä vartenotettavaa kuparikiisua paikannettu kuin yhdeltä tutkimuskohteelta. Jännesselän ultramafiitin yhteydessä esiintyvistä gabrosta kerättiin näyte JHTE-2017-35.2. Tästä näytteestä saatiin erotettua kaksi osanäytettä (11 ja 12). Loput 11 tutkimukseen käytettävistä näytteistä kerättiin vanhoista Geologian tutkimuskeskuksen ja Outokumpu Oy:n kairasydämistä Lopen kairasydänvarastolta. Tarkasteltavien kairareikien valitsemisessa käytettiin hyväksi Outokumpu Oy:n ja

GTK:n vanhoja kairasydänraportteja. Kairasydännäytteiden perusteella myös tutkimusalueen syvemmät ultramafiset osat sisältävät vähän sulfideja, eikä näytteiden valitsemisen suhteen jäänyt juurikaan vaihtoehtoja. Kairasydämistä näytteiksi valittiin etupäässä ultramafiset kivet, joissa silmämääräisesti havaittiin tutkimuksen kannalta riittäviä määriä kuparisulfideja. Kairareijästä eristettiin noin 20 cm:n mittaiset halkaistut kairasydänosueet, tai neljäsosa sellaisista kairasydänosueista, joista oli jo otettu aiempia näytteitä. Näytteiden tarkemmat tiedot ja näytenumeroita vastaavat Geologian tutkimuskeskuksen kairasydänosueet on esitetty alaluvussa 5.2.2 taulukossa 6. Vastaavat näytepisteet on esitetty kuvassa 9.

5.2 Näytteiden kuvaus

5.2.1 U-Pb-geokronologia

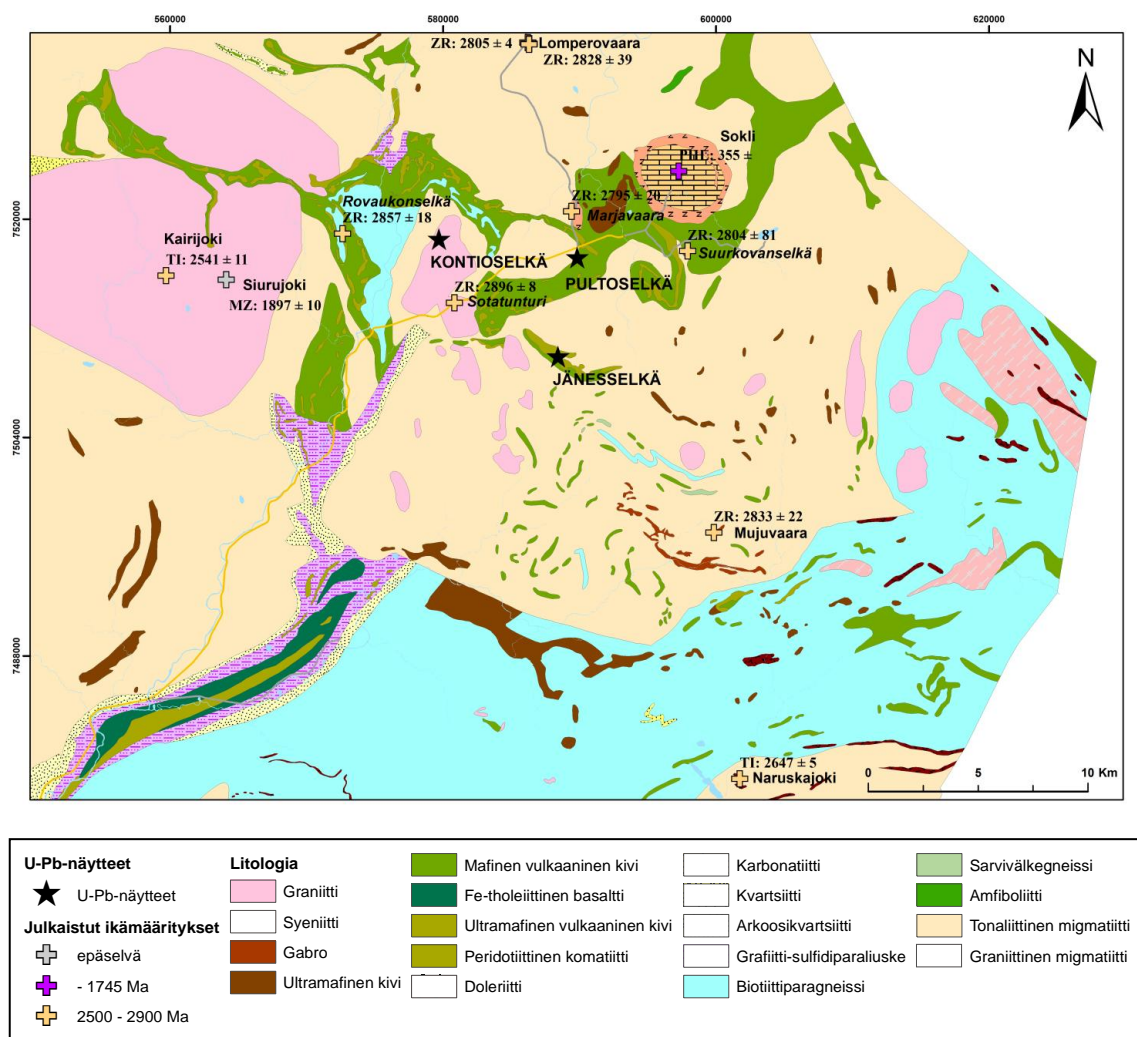
Näyte HMHO-2017-10.1 kerättiin Pultoselältä pienirakeisesta biotiittigraniitista, jossa esiintyy paikoin apliittisia osia ja karkearakeisia kvartsijuonia. Päämineraaleina graniitissa esiintyy kvartsia, kalimaasälpää ja biotiittia. Graniittirakka vaihtuu kaakkoa kohti komatiittiseksi basaltiksi (tremoliittikiveksi), jota esiintyy Pultoselän alueella granitoidin ympäröimänä kahtena erillisenä pitkänä muodostumana (kuva 8). Granitoidin ja tremoliittikiven kontaktia ei yrityksistä huolimatta löydetty ja tämän vuoksi granitoidin iänmääritys ei selvennä komatiittisen basaltin yksikäsitteistä ikää. Iänmäärityksellä pyritään varmistamaan Pultoselän graniitin ikä ja näin sen suhde muihin alueella esiintyviin granitoideihin.

Näyte HMHO-2017-16.1 otettiin Kontioselältä länsiluode-itäkaakko suuntaisesta karkearakeisesta graniittipegmatiittijuonesta. Juoni leikkaa alueella esiintyvää magnesiumbasalttia ja granitoidia (kuva 8). U-Pb-iänmäärityksen tavoitteena oli selvittää magnesiumbasaltin minimi-ikä. Pegmatiitin kontakti granitoidin kanssa on terävä, kontaktia magnesiumbasaltin kanssa ei löydetty, ei myöskään granitoidin ja basaltin kontaktia. Pegmatiitin päämineraalit ovat kalimaasälpä, kvartsi, muskoviitti, biotiitti sekä juonen reunaosissa esiintyvä plagioklaasi.

Taulukko 5. U-Pb-ikä määritys näytteet.

Näytetunnus	Sijainti	X_TM35	Y_TM35	Kivilaji
JHTE-2017-35.2	Jänesselkä	588432	7509928	Gabro
HMHO-2017-10.1	Pultoselkä	589833	7517190	Biotiittigraniitti
HMHO-2017-16.1	Kontioselkä	579704	7518540	Graniittipegmatiitti

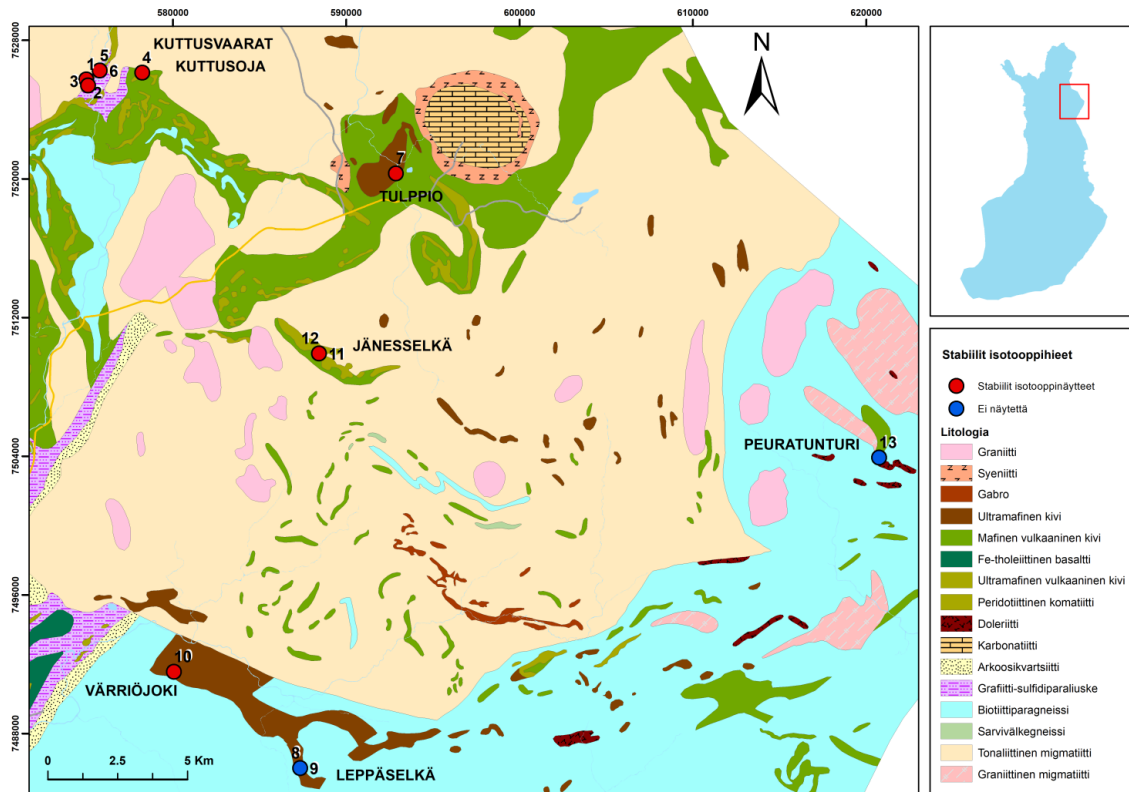
Näyte JHTE-2017-35.2 on Jänesselän laelta sulfidipitoisesta heikosti suuntautuneesta gabrosta (kuva 8). Gabro on taksiittinen (raekokojakaumaltaan heterogeeninen), ja sen karkearakeisimpien osien amfibolikiteet ovat suurimmillaan 1,5 cm mittaisia. Muina mineraaleina kivessä tavataan plagioklaasia ja kvartsia, aksessorista granaattia sekä kuparikiisua (suurimmillaan 10 mm:n kokoisina rakeina). Gabro tulkittiin kentällä osaksi Jänesselän ultramafista kompleksia, ja näin se edustaa kompleksin kehittyntä differentiaattia. Tätä tulkintaa tukee gabron esiintyminen linssimäisenä muodostumana, jonka keskiosassa tavataan anortosiittisia autoliitteja. Gabro vaihettuu koilliseen mentäessä melagabroksi, pyrokseeniittiseksi kumulaatiksi ja edelleen tremoliitti-serpentiinikiveksi, joka edustaa alueen pääkivilajia. Lounaassa gabro rajautuu granitoidiin, vaihtuen sitten kloriitti-tremoliittikiveksi ja tremoliitti-serpentiinikiveksi. Selviä kontakteja edellä mainittujen kivilajien välillä ei löydetty. Gabro vaikuttaa deformatuneen ultramafiittien kanssa samassa tapahtumassa, ja siinä on havaittavissa alueella tyypillinen lounaan suuntainen ylityöntörakenne (Papunen et al. 1997, Virransalo 1985). Differentiaattitulkintaa tukee edelleen alueen kivien geokemillinen koostumus (Haapala valmisteilla). Gabro tulkittiin komatiittien differentiaatiksi myös Turun yliopistossa vuosina 1974–1979 toimineen Lapin Ni-projektissa (Papunen et al. 1977). Ikä määrityksen tavoitteena oli määrittää Jänesselän ultramafiitin minimi-ikä.



Kuva 8. Uudet U-Pb-ikänmäärityspisteet ja tutkimusalueelta jo olemassa olevaa U-Pb-dataa. Taustalla DigiKP200:n pohjalta muokattu Itä-Lapin kallioperäkartta.

5.2.2 Cu-Fe-S-isotooppigeokemia

Esitetyt kairasydänten kokonaiskuvaukset ja kemialliset koostumukset perustuvat Outokumpu Oy:n ja GTK:n vanhoihin kairasydänraportteihin sekä alueelta olemassa oleviin tutkimusraportteihin. Tarkemmat näytesegmenttien kuvaukset pohjautuvat kairasydänvarastolla tehtyihin havaintoihin sekä hietulkintaan. Iso osa analysoiduista näytteistä otettiin kairarei'istä Kuttusvaaroilta ja sen lähiympäristöstä. Vain kaksi näytettä (11 ja 12) on kentältä otetusta pintanäytteestä (JHTE-2017-35.2).



Kuva 9. Stabiilien isotooppinäytteiden näytepisteet. Taustalla DigiKP200:n pohjalta muokattu Itä-Lapin kallioperäkarta.

Taulukko 6. Stabiilit isotooppinäytteet.

Näyte	Kairasydän/GTK täytetunnus	Sijanti	X_TM35	Y_TM35	Kivilaji
1	4721/2007/R0125/81,8	Kuttusoja	575008	7525741	mafinen vulkaniitti
2	4721/2007/R0125/86,7	Kuttusoja	575008	7525741	kvartsimaasälpäliuske
3	4721/2008/R0128/46,6	Kuttusoja	575099	7525391	ultramafiitti
4	SVK/KUT-17/20,1	Kuttusoja	578228	7526125	tremoliittikarsi
5	4721/2007/R0116/28,2	Kuttusvaarat	575780	7526251	ultramafiitti
6	4721/2007/R0116/62,1	Kuttusvaarat	575780	7526251	karbonaattijuoni
7	4723/2008/R0324/129,7	Tulppio	592863	7520315	diabaasi
8	4711/2006/R0025/525,5	Leppäselkä	587340	7486003	duniitti
9	4711/2006/R0025/547,2	Leppäselkä	587340	7486003	peridotiitti
10	4712/2004/R0010/229,2	Värriöjoki	580054	7491556	gabro
11	JHTE-2017-35.2.2	Jänesselkä	588432	7509928	gabro
12	JHTE-2017-35.2.1	Jänesselkä	588432	7509928	gabro
13	4714/2001/R0313/150,5	Peuratunturi	620743	7503916	oliviinigabronoriitti

Näytteet 1 ja 2 otettiin GTK:n Kuttusojan kairareiästä M4721/07/R0125, syvyyksiltä 81,8 m ja 86,7 m (kuva 9). Kairareiän yläosassa tavataan noin 100 m mafista vulkaniittia, jonka MgO-pitoisuus on noin 20%. Reiän loppuosan pohjan graniittien lisäksi reikä lävisti yhden 0,55 m paksun kvartsi-maasälpäkivestä muodostuneen vyöhykkeen (Heikura et al. 2011). Näyte 1 on mafisesta vulkaniitista, joka edustaa komatiittista basalttia. Näytteen 1 ottokohdassa kuparikiisua esiintyy 5 mm:n rakeina felsisemmän massan kanssa mafisen vulkaniitin rakopinnalla. Näyte 2 on kvartsi-maasälpäpitoisesta vyöhykkeestä, missä kuparikiisua ja magnettikiisua esiintyy pieninä pisaroina felsisen juoniverkoston yhteydessä.

Näyte 3 otettiin GTK:n Kuttusojan kairareiästä M4721/08/R0128 46,6 m syvyydeltä (kuva 9). Kairareiässä on lävistetty magneettisen anomalian kohdalta noin 30 m paksu amfiboliitti, jonka alla on noin 115 m paksu ultramafinen yksikkö, jonka MgO-pitoisuus on noin 24,5% (Heikura et al. 2011). Näyte on kerätty reiässä massiivisena esiintyvistä ultramafiittipatjasta. Kuparikiisu ei suoraan esiinny ultramafiitissa, vaan karkearakeisen kvartsia, karbonatiittia ja kloriittia sisältävän juonen yhteydessä pieninä (halkaisija 1–2 mm) rakeina.

Näyte 4 otettiin Outokummun Kuttusojan kairareiästä SVK-KUT-17 (kuva 9), jossa karbonatiittiutuneen tremoliittikiven on kairareikäraportin (Outokumpu Mining Oy kairareikäraportti SVK/KUT-17, 18.06.1999) mukaan ajateltu edustavan mafista metavulkaniittia. Kairareiässä esiintyvät kapeat felsiset kerrokset on tulkittu sedimentogeenisiksi välikerroksiksi. Näyte on 20,1 m syvyydeltä noin 18 m paksuisesta osittain voimakkaasti karbonatiittiutuneesta komatiittiseksi laavaksi tulkitusta kerroksesta. Kuparikiisu esiintyy pieninä 1–2 mm kokoisina rakeina diopsidissa.

Näytteet 5 ja 6 otettiin Kuttusvaaroilta, Kemijoen itälaidalle Geologian tutkimuskeskuksen kairaamasta reiästä M4721/07/R0116 (kuva 9). Reikä koostuu pääasiassa ultramafiitista, jonka MgO-pitoisuus on 25% (Heikura et al. 2011). Kairareiän keskiosissa esiintyy felsisiä sedimenttejä ja vulkaniitteja. Näyte 5 (syvyys 28,2 m) on reiän alun ultramafiittisesta kerroksesta, jossa kuparikiisua esiintyy paikoin 5 mm:n kokoisina rakeina. Näyte 6 (syvyys 62,1 m) on kloriittiliuskeen ja felsisen vulkaniitin välissä esiintyvistä kapeasta karbonaattijuonesta, jossa kuparikiisua tavataan noin 5 mm:n kokoisina rakeina.

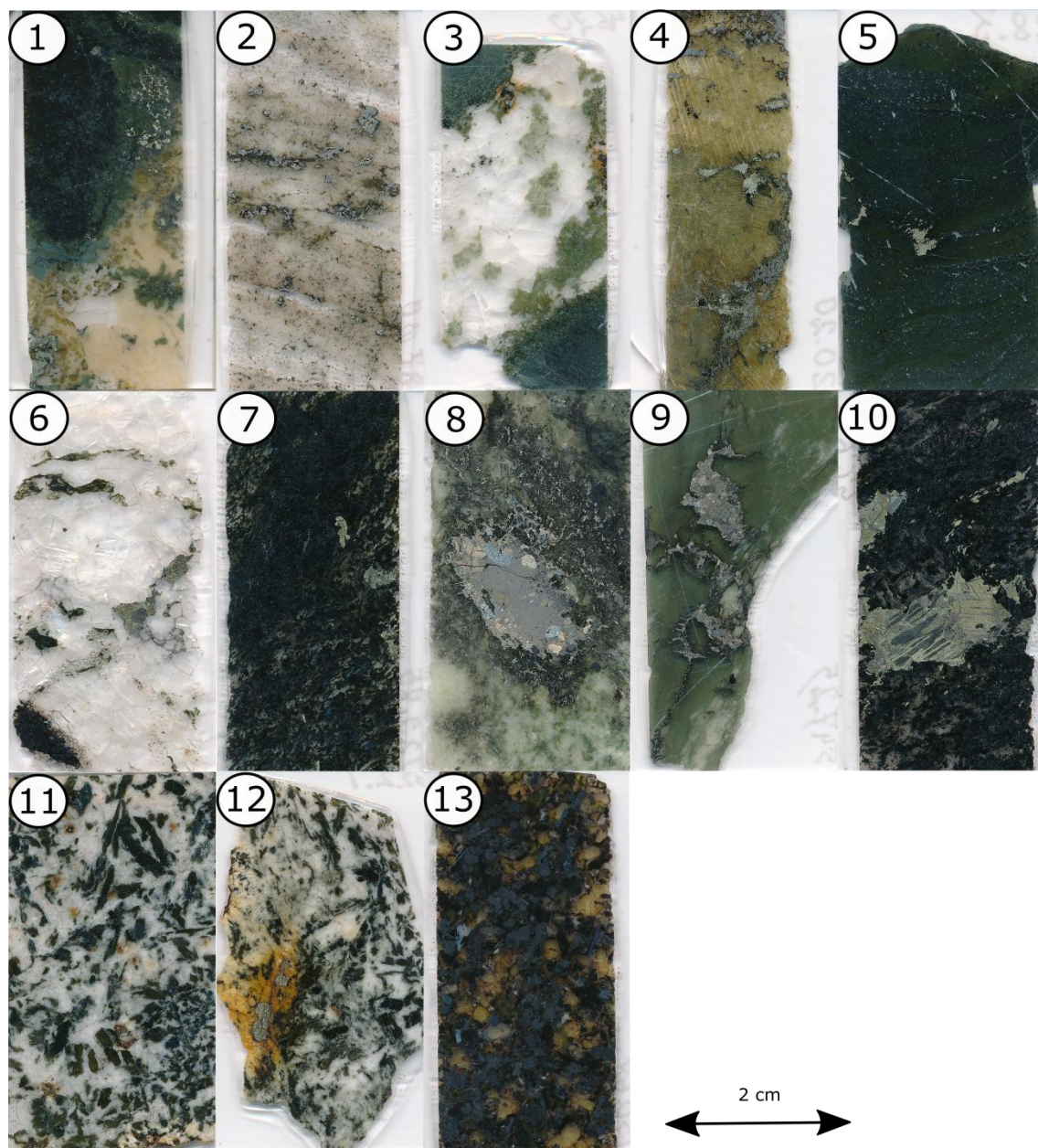
Näyte 7 otettiin Tulppiesta (kuva 9), Geologian tutkimuskeskuksen kairaamasta kairareiästä M4723/08/R0324. Kairareiän alun duniittisessa osassa ei havaittu sulfideja ja näyte on reiän ainoasta sulfidipitoisesta osiosta (diabaasista), 129,7 m syvyydeltä. Diabaasia esiintyy 20 m paksuna kerroksena duniitin ja karbonatiittituneen duniitin välissä. Diabaasissa esiintyy yksittäisiä noin 5 mm:n kokoisia suldifirakeita, jotka koostuvat kuparikiisusta ja magneetikiisusta. Diabaasin on ajateltu vastaavan Tulppion duniittiin kairatussa kairareiässä R321 esiintyvää gabroa (Heikura et al. 2010). Tämän gabron ja vastaavan diabaasin yhteys ultramafiseen massaansa ei kuitenkaan ole täysin selvä – se on tulkittu juoneksi, mutta voi myös edustaa Tulppion duniitin differentiaattia. Halkoaho et al. (2003) tulkitsivat gabron Tulppion duniitin differentiaatiksi. Mikäli diabaasi edustaa duniitin differentiaattia, myös analysoitu näyte edustaa Tulppion duniittia.

Näytteet 8 ja 9 otettiin Leppäselältä, Värriön intruusiokompleksin eteläisestä haarasta niin kutsutulta Leppäselän lohkolta (kuva 9). Molemmat näytteet ovat GTK:n kairareiästä 4711/2006/R0025. Näyte 8 (syvyys 525,2 m) on duniittia leikkaavan felsisen juonen ja duniitin kontaktista, jossa sulfideja esiintyy muutaman cm:n kokoisena raekasana. Näyte 9 (syvyys 547,2 m) on duniitin välissä esiintyvistä 8 m paksusta peridotiittisesta osasta, jossa sulfideja tavataan 5 mm:n kokoisina kasaumina. Myös kairareiän muissa ultramafisissa osissa tavattiin sulfideja satunnaisesti.

Näyte 10 on Värriöjoen GTK:n kairareiästä M4712/04/R0010 229,2 m:n syvyydeltä (kuva 9). Kairareikä osuu Värriöjoen intruusiokompleksin luoteislaitaan, kompleksin pääblokille (niin kutsutulle Värriön lohkolle) ja edustaa näin Värriön intruusiota. Kairareiässä kuparikiisua tavataan pääosin gabron yhteydessä. Näyte on kerätty 27,5 m paksusta gabrokerroksesta, jossa sulfideja esiintyy laajimmillaan noin 20 mm:n kokoisina alueina. REE-datan perusteella gabron on tulkittu edustavan samaa yksikköä kuin ultramafiitit (Törmänen et al. 2007). Samankaltaisia gabroidisia kerroksia on tavattu myös Värriöjoen muista kairarei'istä (Törmänen et al. 2007).

Näytteet 11 ja 12 ovat Jänesselältä otetusta pintanäytteestä JHTE-2017-35.2. Näytteen tarkemmat tiedot on kuvattu alaluvussa 5.1.

Näyte 13 otettiin tutkimusalueen itälaidalta Peuratunturilta, GTK:n kairareiästä 4714/2001/R0313 150,5 m:n syvyydeltä (kuva 9). Peuratunturin muodostuma sijaitsee Tulppion vihreäkivivyöhykkeellä erillisenä anomaliana ja se on tulkittu 2,4–2,5 Ga kerrosintruusioksi (Huhma et al. 2018). Kairareiässä tavataan alun kvartsi-maasälpäliuskeiden lisäksi oliviinigabronoriittia 190 m paksuna vyöhykkeenä. Kerätty näyte edustaa oliviinigabronoriittia, jossa kuparikiisua esiintyy heikkona piroitteena.



Kuva 10. Paksut näytehieet stabiilia isotooppianalytiikkaa varten. Hienumeroita vastaavat näytetiedot on listattu taulukossa 6.

6. TUTKIMUSMENETELMÄT

6.1 U-Pb-geokronologia

6.1.1 Näytteiden preparointi

Näytteiden preparointi U-Pb-ikä määrityksiä varten tehtiin Geologian tutkimuskeskuksen laboratoriossa Espoossa. Kolme iäkmääritysnäytettä pestiin ja murskattiin hydraulisen prässin ja leukamurskaimen avulla. Murskattu näyte jauhettiin swing-myllyllä. Hienoaines, sekä kevyimmät mineraalit poistettiin dekantoimalla, minkä jälkeen näyte kuivattiin uunissa 80°C:een lämpötilassa. Raskasmineraalien separointi tehtiin erotussuppilossa metyleenijodidin (CH_2I_2) ($\rho = 3,3 \text{ g/cm}^3$) avulla. Raskas fraktio suodatettiin ja pestiin asetonilla Bühner-suppiloa apuna käyttäen. Kuivatusta näytteestä erotettiin magneettisin fraktio käsimagneetilla. Jäljelle jäänyt fraktio separoitiin isodynaamisella magneettisella separointilaitteella (Frantz) 0,5 A ja 1,4 A virroilla. Jäljelle jääneistä ei-magneettisista fraktioista ($\rho > 3,3 \text{ g/cm}^3$) zirkonirakeet pikattiin käsin mikroskoopin alla.

Näyte HMHO-2017-16.1 sisälsi metyleenijodidiseparoinnin jälkeen runsaasti raskaita mineraaleja, joten näyte separoitiin edelleen Clerici®-liuoksella (tiheys $3,6 \text{ g/cm}^3$). Näyte laitettiin näyteputkeen Clerici®-liuoksessa ja sentrifugoitiin eri tiheysfraktioiden erottamiseksi. Liuos ja pinnalle jääneet kevyet mineraalit dekantoitiin varovasti suodatinpaperilla peitetylle suppilolle. Raskas fraktio huuhdottiin näyteputken pohjalta Bühner-suppilolle. Fraktiot pestiin useasti runsaalla vedellä ja asetonilla. Kuivatusta raskaasta fraktiosta ($\rho > 3,6 \text{ g/cm}^3$) zirkonirakeet pikattiin käsin mikroskoopin alla.

Analysoitaviksi näytteiksi pyrittiin valitsemaan mahdollisimman hyväkuntoisia, keskenään samankokoisia zirkonirakeita. Valitut rakeet siirrettiin kaksipuoliselle teipille piikin avulla ja valettiin epoksinapiksi. Ennen analyysiä zirkonirakeet kuvattiin JEOL JSM 5900 LV SEM-laitteistolla.

6.1.2 U-Pb-isotooppianalyysit

Zirkonin U-Pb-isotooppikoostumus mitattiin Geologian tutkimuskeskuksen Espoon tutkimuslaboratoriossa Nu Plasma AttoM SC-ICP-MS -laitteistolla (single collector ICP-MS), joka on kytketty Photon Machine Excite -laserablaatiolaitteistoon. Excimer-laser käyttää argonfluoridia (ArF) tuottamaan 4 ns laserpulssin, jonka aallonpituus on 193 nm. Näytteiden ablaatio tehtiin 25 µm pistekoolla (lasersäteen halkaisija), 5 Hz pulssitaajuudella ja 2,5 J/cm² säteen energiatihedellä, käyttäen 30 %:a (5 mJ) laserin energiasta. Ablatioon ja aerosolinkuljetukseen näytekammioista plasmasoihdun käytettiin He-kaasua (virtaus 0,15 ja 0,4 l/min). Ennen plasmaan syöttöä He-aerosoli sekoitettiin Ar-kaasuun (virtaus 0,93 l/min). Yksittäinen U-Pb-mittaus koostui lyhyestä viiden pulssin (25 µm) esiablaatiosta, 30 s taustan mittauksesta (kuljetuskaasun analyysi massalla, ei ablaatiota) ja näytteen ablaatiosta staattisella moodilla (200 pulssia). Kaksi kalibroitistandardia ja ulkoinen standardi mitattiin kahdesti mittauksien alussa ja lopussa sekä myös mittauksen keskellä noin 10–25 analyysin välein. Massaa 204 käytettiin tarkastelemaan yleistä lyijyä ²⁰⁴Pb. ²³⁵U laskettiin massan 238 signaalista käyttämällä luonnollista ²³⁸U/²³⁵U-suhdetta 137,88. He-kaasun käytöstä aiheutuva ²⁰⁴Hg-interferenssi otettiin huomioon mittaamalla massan tausta ennen jokaista analyysia.

Mitattu data korjattiin yleisen lyijyn suhteen käyttämällä nykypäivän keskimääräistä Pb-koostumusta ($T = 0$, Stacey ja Kramers 1975). Korjaus tehtiin kaikille näytteille, jotka sisälsivät yleistä lyijyä yli määritysrajan. Korjauksessa on otettu huomioon tausta, näytteen fraktioituminen ablaation yhteydessä sekä massadiskriminaatio (massa/varaus-suhteesta riippuvat erot detektioherkkyydessä; seurausta muun muassa raskaiden isotooppien kulkeutumisesta kevyitä helpommin). Massadiskriminaation ja ablaatiossa tapahtuvan fraktioitumisen korjaamiseksi tulokset on kalibroitu ulkoisen standardin suhteen (Andersen et al. 2004 ja Jackson et al. 2004). Ulkoisena standardina käytettiin GTK:n sisäistä A382-zirkonistandardia proterotsooisesta pyrokseenigraniitista (1877 ± 2 Ma; Huhma et al. 2012). Myös jalokivilaatuisen GJ1-standardin (609 ± 1 Ma; Belousova et al. 2006) toimivuutta ulkoisena standardina kokeiltiin; A382-standardi osoittautui kuitenkin paremmin toimivaksi. Laadunvalvontastandardeina käytettiin GJ1-zirkonia (609 ± 1 Ma; Belousova et al. 2006) ja GTK:n sisäistä standardia A1772 (arkeinen gabro 2711 ± 3 Ma; Huhma et al. 2012). Raakadata käsiteltiin prof. Tom

Andersenin (Oslo yliopisto) laatimalla Microsoft Excel -makrolla, joka muuttaa korjatut signaalisuhteet isotooppi- ja alkuainesuhteiksi (katso Rosa et al. 2009). U-Pb-datan laskut kuvaajien laadinta tehtiin Isoplot/Ex 3.0-ohjelmistolla (Ludwig 2003). Kaikki raportoidut iät sisältävät 2σ -virheen, määrityksissä ei ole otettu huomioon uraanin hajoamisvakioiden virheitä.

Yhteensä 18 standardimittauksen perusteella GJ1-standardin iäksi saatiin 588 ± 6 Ma, mikä poikkeaa merkittävästi Belousova et al. (2012) raportoimasta iästä 609 ± 1 Ma. A1772 -standardin iäksi 15 mittauksen perusteella saatiin 2709 ± 6 Ma.

6.2 Cu-Fe-S-isotooppigeokemia

Sulfidimineraalien stabiilien isotooppianalyysien näytteenotto tehtiin soveltamalla felsisten kivien näytteenottoon kehitettyä mikroporausmenetelmää (Heinonen et al. 2016). Menetelmä mahdollisti puhtaiden sulfidimineraalien eristämisen pienistä (2–5 mm) sulfidirakeista. Näytteet liuotettiin SavillexTM-astioissa ja analysoitiin GTK:n MC-ICP-MS -laitteistolla. Käytetty raudan ja kuparin analyysimenetelmä kehitettiin tätä työtä varten soveltamalla Larsonin et al. (2003) analyysimenetelmää.

6.2.1 Näytteiden preparointi

Valituista 13 näytteestä valmistettiin paksut hieet (150–220 μm) (kuva 10) Helsingin yliopiston hielaboratoriossa (taulukko 7). Hie kiinnitettiin CrystalbondTM-sideaineella. Hieiden sulfidifaasien alustava tunnistaminen tehtiin malmimikroskoopilla. Sulfidifaasien varmistamiseksi hieet karakterisoitiin matalan vakuumin elektronimikroskoopilla (LV-SEM) GTK:n Espoon laboratoriossa. Näytteissä 8 ja 9 on pentlandiittia ((Fe,Ni)₉S₈) ja magneettikiisua (Fe_(1-x)S) mutta ei lainkaan kuparipitoisia sulfidimineraaleja. Näytehieessä 13 ei ollut tutkimuksissa hyödynnettävissä olevaa määrää sulfideja. Muissa näytteissä pääasiallisena kuparipitoisena sulfidimineraalina on kuparikiisu (CuFeS₂), lisäksi näytteessä 3 on pieni määrä borniittia (Cu₅FeS₄). Näytteessä 10 kuparikiisun yhteydessä on kubaniittisuotaumia (CuFe₂S₃). Kuparisulfidien lisäksi näytteissä on magneettikiisua.

Ennen mikroporausta hieet dokumentoitiin ja näytekohdiksi valittiin ensisijaisesti puhdasta kuparikiisua sisältävät alueet. Kaikkien näytteiden kohdalla tämä ei kuitenkaan ollut mahdollista, jolloin näytekohta valittiin siten, että poranäytteestä mahdollisimman suuri osa sisältäisi kuparikiisua. Sulfidirakeita ympäröiviä mineraaleja pyrittiin välttämään. Näytteet porattiin hieistä irti yksi kerrallaan polarisaatiomikroskooppiin kiinnitetyn Medenbach™-mikroporan avulla. Irrotetut koorit pestiin huolellisesti asetonin ja ionivaihdetun veden avulla Crystalbond™-sideaineen irrottamiseksi. Puhdistetut näytteet varastoitiin näytepikareihin pienessä määrässä ionivaihdettua vettä. Suuri osa poranäytteistä murtui porausvaiheessa, näytteen käsittelyssä tai asetonipesun yhteydessä. Näytteiden koko (330–770 µm), porauksessa hävinneen materiaalin määrä ja näytteen faasisuhteet dokumentoitiin. Pora ja kiinteät työvälineet puhdistettiin huolellisesti asetonilla ja vedellä ennen jokaista näytettä. Kontaminaatioriskin minimoimiseksi näytteen käsittelyyn käytetyt astiat ja pipetit vaihdettiin jokaisen näytteen välillä. Kaiken kaikkiaan näytteitä porattiin kymmenestä hieestä 28. Porattujen näytteiden tiedot ja eristetyt faasit on esitetty taulukossa 7.

Mikroporatut näytteet siirrettiin ennalta punnittuihin ja nimettyihin näyteastioihin. Näytteisiin jäänyt vesi haihdutettiin pois noin 70°C:ssa lämpökaapissa. Jäähtyneet näytepurkit punnittiin näytteen massan määrittämiseksi. Näyteastioihin lisättiin 1 ml kuningasvettä (0,75 ml 37% HCl : 0,25 ml 65% HNO₃) ja näytteet jätettiin liukenemaan huoneenlämpöön. Liukenemista seurattiin silmämääräisesti noin viikon ajan, ja viikon kuluttua vielä liukenemattomien näytteiden liukenemista edistettiin siirtämällä näytteet 80°C:lle lämpölevylle. Kaikkien näytteiden liuettua kuningasvesi haihdutettiin pois matalalla lämmöllä (75–80°C) rikin fraktioitumisen estämiseksi. Jäähtyneet näyteastiat punnittiin ja näytteisiin lisättiin 1 ml 1N suolahappoa (HCl). Näyteastiat punnittiin jälleen näytteiden tasapainotuttua. Suolahappoliuotuksen jälkeen sakkaa havaittiin näytteissä 1.2, 5.2, 7.2, 10.1 ja 10.5 (taulukko 7). Sakan todettiin aiheutuneen näytteiden sisältämistä silikaattimineraaleista, eikä sen oleteta vaikuttavan analyysituloksiin. Jatkokäsittelyssä sakka jätettiin astian pohjalle. Näin preparoiduista suolahappoliuoksista jaettiin osanäytteet kuparin, raudan ja rikin analyysyjä varten.

Taulukko 7. Mikroporatut näytteet stabiilien isotooppien määrittämistä varten.

Näyte-numero	Sijainti	Isäntäkivi	Näytteen sulfidikoostumus	Massa μg
1.1	Kuttusoja	mafinen vulkaniitti	100% kuparikiisu	400
1.2	Kuttusoja	mafinen vulkaniitti	100% kuparikiisu	380
2.1	Kuttusoja	kvartsimaasälpäliuske	50% kuparikiisu, 50% magneettikiisu	180
3.1	Kuttusoja	mafinen vulkaniitti	100% kuparikiisu	290
3.2	Kuttusoja	mafinen vulkaniitti	90% kuparikiisu, 10% hapettunut sulfidi	350
3.3	Kuttusoja	mafinen vulkaniitti	66% borniitti, 33% kuparikiisu	340
4.1	Kuttusoja	tremoliittikivi	100% kuparikiisu	440
4.2	Kuttusoja	tremoliittikivi	100% kuparikiisu	500
4.4	Kuttusoja	tremoliittikivi	60% kuparikiisu, 40% magnettikiisu	160
5.1	Kuttusvaarat	ultramafiitti	100% kuparikiisu	360
5.2	Kuttusvaarat	ultramafiitti	100% kuparikiisu	300
6.1	Kuttusvaarat	karbonaattijuoni	100% kuparikiisu	220
6.2	Kuttusvaarat	karbonaattijuoni	100% kuparikiisu	240
7.1	Tulppio	diabaasi	100% kuparikiisu	280
7.2	Tulppio	diabaasi	100% kuparikiisu	390
10.1	Värriöjoki	gabro	100% kuparikiisu	320
10.2	Värriöjoki	gabro	100% kuparikiisu	300
10.3	Värriöjoki	gabro	100% kuparikiisu	180
10.4	Värriöjoki	gabro	50% kuparikiisu, 50% kubaniitti	240
10.5	Värriöjoki	gabro	50% kuparikiisu, 50% kubaniitti	280
10.6	Värriöjoki	gabro	50% kuparikiisu, 50% kubaniitti	320
10.7	Värriöjoki	gabro	50% kuparikiisu, 50% kubaniitti	360
10.8	Värriöjoki	gabro	50% kuparikiisu, 50% kubaniitti	280
11.1	Jännesselkä	gabro	50% kuparikiisu, 50% hapettunut sulfidi	150
11.2	Jännesselkä	gabro	50% kuparikiisu, 50% hapettunut sulfidi	240
12.1	Jännesselkä	gabro	100% kuparikiisu	380
12.2	Jännesselkä	gabro	100% kuparikiisu	360
12.3	Jännesselkä	gabro	100% kuparikiisu	320

6.2.2 Cu-Fe-ioninvaihtokromatografia

Kuparin ja raudan kromatografiaan käytettiin 0,4 ml:n osaliuos alkuperäisestä 1 ml 1N suolahappoliuoksesta. Suolahapon haihduttamiseksi näytteitä pidettiin 75–80°C:ssa lämpölevyllä, kunnes liuos oli haihtunut. Ioninvaihtokromatografiaa varten haihdutetut osanäytteet liuotettiin 1 ml:aan 7M suolahappoa. Näytteiden annettiin liueta huoneenlämmössä vuorokauden yli täydellisen liukenemisen varmistamiseksi. Kuparin ja raudan ioninvaihtokromatografia tehtiin 80 mm korkeissa kromatografisissa kolonneissa silikaattikiville kuvattuun raudan, kuparin ja sinkin erotusmenetelmään

perustuen (Köster 1973). Erotuksessa käytettiin 1,6 ml BioRad AG MP-1 -anioninvaihtohartsia (reokoko 100–200 mesh) (van der Walt et al. 1985). Kolonnien toimivuus varmistettiin ja ne kalibroitiin testiliuoksen avulla (3 ppm Cu ja Fe) ennen varsinaisten näytteiden erotusta. Hartsin elvytyksen jälkeen 1 ml näytettä 7M suolahapossa lisättiin kolonniin. Kuparin keräys aloitettiin ensimmäisen eluointihapon (8 ml 7M HCl) lisäyksen jälkeen. Kuparia kerättiin yhtäjaksoisesti seuraavat 15 ml. Kuparin ja raudan keräyksen välissä kolonnista valutettiin läpi 2 ml 7M suolahappoa. Raudan eluointia varten hapoksi vaihdettiin 2M suolahappo. Raudan keräys (12 ml) aloitettiin heti 2M suolahapon lisäyksen jälkeen. Kolonnien puhdistamiseksi kolonnista valutettiin läpi sinkin (1 ml + 1 ml + 5 ml 0,01M HCl) ja kadmiumin (1 ml + 1 ml + 10 ml 0,5M HNO₃) eluointiliuokset, sekä lopuksi pesuliukokset (3 x 5 ml 0,5M HNO₃). Yksityiskohtainen kuvaus eluointimenetelmästä on esitetty taulukossa 8. Kerätyt kupari- ja rautaliuokset haihdutettiin kuivaksi 50–90°C:ssa lämpölevyllä. Mittausta varten haihdutetut näytteet liuotettiin 1,5 ml:aan 2% typpihappoa.

Varsinaisten näytteiden analyysituloksista erottuu neljän näytteen joukko, joiden analyysitulokset poikkeavat huomattavasti odotetuista arvoista. Käy ilmi että kaikkien poikkeuksellisesti anomalisten näytteiden (1.1, 3.3, 6.1 ja 10.3) ioninvaihtokromatografia on tehty samalla kolonnilla, mikä viittaa kromatografian aikaiseen fraktioitumiseen tai kontaminaatioon. Tämän pohjalta näytteiden 1.1, 3.3, 6.1 ja 10.3 kuparin ja raudan isotooppikoostumusten todetaan olevan käyttökeltvottomia. Muilla näytteillä poikkeavien tulosten ei havaita korreloivan ioninvaihtokolonnin kanssa, joten niiden analyysitulosten oletetaan olevan valideja.

Taulukko 8. Ioninvaihtokromatografiassa käytetyt kuparin ja raudan sekä rikin eluointisekvenssit. Taulukon jokaisen vaakarivin jälkeen kennot valutettiin tyhjäksi ennen seuraavan hapon lisäystä.

Fe ja Cu eluutio	Happo	Keräys
Hartin elvytys	1 ml 7M HCl	
	6 ml 7M HCl	
Näyte kennoon	1 ml 7M HCl	
Matriksin eluointi	1 ml 7M HCl	
	1 ml 7M HCl	
	6 ml 7M HCl	
Cu eluointi	15ml 7M HCl	Cu keräys
	1 ml 7M HCl	
Fe eluointi	1 ml 2M HCl	Fe keräys
	1 ml 2M HCl	Fe keräys
	10 ml 2M HCl	Fe keräys
Zn eluointi	1 ml 0,01M HCl	
	1 ml 0,01M HCl	
	5 ml 0,01M HCl	
Cd eluointi	1 ml 0,5M HNO ₃	
	1 ml 0,5M HNO ₃	
	10 ml 0,5M HNO ₃	
Hartsin pesu	5 ml 0,5M HNO ₃	
	5 ml 0,5M HNO ₃	
	5 ml 0,5M HNO ₃	

Rikin eluutio	Happo	Keräys
Hartsin pesu	1 ml MQ3 H ₂ O*	
	1 ml 10% HCl	
	1 ml MQ3 H ₂ O*	
	1 ml 10% HCl	
	1 ml MQ3 H ₂ O*	
	1 ml 10% HCl	
Hartsin elvytys	1 ml 0,25% HCl	
	1 ml 0,25% HCl	
Näyte kennoon	0,2 ml 0,25% HCl	S keräys
S-eluoointi	1 ml 0,25% HCl	S keräys
	1 ml 0,25% HCl	S keräys

*MQ3 H₂O = MilliQ vesi

6.2.3 S-ioninvaihtokromatografia

Rikin analyysiä varten alkuperäisistä preparoiduista 1 ml 1N suolahappoliuoksista käytettiin 0,5 ml. Liuos haihdutettiin 75–80°C:ssa lämpölevyllä, kunnes kaikki happo oli haihtunut. Eluutiota varten haihdutetut rikkinäytteet liuotettiin yön yli 0,2 ml:aan 0,25% suolahappoa. Rikin ioninvaihtokromatografia tehtiin soveltamalla suolarikkaille vesille (merivesi) käytettyä sulfaatin erotusmenetelmää (Paris et al. 2013). Kromatografiaa varten kennot rakennettiin näyttekohtaisesti pienistä katkaistuista pasteur-pipeteistä kiinteällä fritillä (kolonnin pohjalle asetettava huokoinen materiaali, joka pitää hartsin paikallaan). Ennen kennojen hartsitäyttöä tyhjät kennot huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä ja 10% suolahapolla, minkä jälkeen hartsia lisättiin 300 µl. Hartsina kennoissa käytettiin BioRad AG-50-X8 -kationihartsia (raekoko 200–400 mesh). Käytetty hartsi oli esipesty ionivaihdetulla vedellä, 8N typpihapolla HNO_3 ja 10% suolahapolla HCl . Hartsi pestiin kolmesti täyttämällä kenno vuoron perään täyteen ionivaihdettua vettä ja 10% suolahappoa ja elvytettiin tämän jälkeen lisäämällä kennoihin 0,25% suolahappoa. Elvytyksen jälkeen näyte lisättiin ja rikin kerääminen aloitettiin välittömästi. Ensimmäinen eluointiliuos (1 ml 0,25% HCl) lisättiin heti näytteen perään ja rikkiä kerättiin yhteensä 2,2 ml. Yksityiskohtainen kuvaus rikin eluoinnista on esitetty taulukossa 8. Kerätyt näytteet haihdutettiin 70–75°C lämpölevyllä. Analyysiä varten haihdutetut näytteet liuotettiin 1,5 ml:aan 2% typpihappoa.

6.2.4 Isotooppikoostumuksen mittaus

Näytteet analysoitiin GTK:n Espoon tutkimuslaboratoriossa Nu InstrumentTM HR MC-ICP-MS -laitteistolla. Kaikki näytteet analysoitiin liuoksesta käyttäen näyte-standardi -haarukointitekniikkaa (Larson et al. 2003).

6.2.4.1 Analyysimenetelmien varmistus ja siihen liittyvä menetelmänkehitys

Ennen varsinaisia näytteiden mittauksia toimivan analyysimenetelmän varmistamiseksi vaihtoehtoisia ICP-MS-mittausmetodeja ja näytemateriaalin riittävyttä (näytteiden jako osanäytteisiin) tarkasteltiin samasta mineraalikiteestä poratulla testisarjalla (näytteet

10.4–10.8; taulukko 7). Testisarjalle atomien ionisaatioenergiaan pohjautuva teoreettisesti määritelty osanäytejako (40% Fe/Cu, 50% S) osoittautui ensiyrityksellä toimivaksi. Rikin 33-isotoopin analyysiä ei kuitenkaan olemassa olevalle näyttemateriaalille pystytty tekemään, koska se olisi vaatinut huomattavasti suuremman näytteen (500 µg).

Kuparin ja raudan isotooppien analysointi liuoksesta tehtiin tässä työssä ensimmäistä kertaa GTK:n MC-ICP-MS -laitteistolla; joten vaihtoehtoisten analyysimetodien tuloksien tarkkuutta ja toistettavuutta tarkasteltiin perusteellisesti ennen varsinaisen analyysimenetelmän valintaa. Analyysimenetelmän kehityksen pohjana toimivat Marechal et al. (1999) ja Mason et al. (2004) työt. Kuparin analysointia kokeiltiin sekä märkänä että kuivana. Märkänä analyysiliuos ohjataan näyteastiasta suoraan nebulisaattorin kautta plasmalle. Kuivassa metodissa näyteliuos kierrätetään DSN-laitteiston kautta, joka höyrystää liuottimen. Teoriassa plasmalle päätyvät näin vain analysoitavat atomit. Kuparin ensimmäiset testiajot tehtiin kuivana. Valmistetuista näytteistä ja ulkoisesta standardista laimennettiin noin 500 ppb -liuokset (2% HNO₃). Ulkoisena standardina oli IRMM-647 (Institute for Reference Materials and Measurements, standardi ERM-AE647, NBS976 $\delta^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}_{\text{IRMM-647}} = 0,21 \pm 0,05\%$; Moeller et al. 2012) ja laadunvalvontastandardina 200 ppb NBS976 (National Institute of Standards and Technology (NIST), $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu} = 0,4456 \pm 4$; Shields et al. 1964). Laimennetut näytteet antoivat ^{63}Cu intensiteetiksi noin 5,5–8,5 V. Testisarja analysoitiin kahdesti ja näytteiden antamien tuloksien todettiin olevan sisäisesti yhtäpitäviä. NBS 976-laadunvalvontastandardin antamat tulokset olivat kuitenkin ulkoisesti epätarkkoja, joten kuparin analysointia kokeiltiin kuivana nikkelin toimiessa sisäisenä standardina. Nikkelin standardiksi valittiin NBS 986 (NIST, $^{62}\text{Ni}/^{60}\text{Ni} = 0,138600 \pm 0,000045$; Gramlich et al. 1989), jonka osalta valmistettiin uudet 1 ppm näyteliuokset. Mitatut $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ -suhteet olivat systemaattisesti matalempia, kuin ilman sisäistä standardia ja taustan suhteen ylikorjattuja. Analyysitulokset varmistettiin toistamalla mittaukset samoilla parametreilla seuraavana päivänä. Tulokset olivat johdonmukaisesti samankaltaisia molempien päivien ajoissa, joten käytetyn sisäisen standardin todettiin olevan mitä todennäköisimmin kontaminoitunut. Märällä analyysimetodilla kuparin signaaliherkkyys laski noin kolmasosaan, joten analyysinäytteistä ja standardista valmistettiin 1,5 ppm liuokset. Märkänä NBS 976 -laadunvalvontastandardin ulkoinen tarkkuus oli hyvä, mutta laitteisto oli edelleen epästabiili. Parhaan analyysituloksen

saavuttamiseksi päätettiin tilata uusi sisäinen Ni-standardi, jonka avulla saadaan korjattua laitteiston stabiilisuudessa tapahtuvat muutokset. Kuparin lopullinen analyysimetodi on esitelty alaluvussa 6.2.4.2.

Myös raudan analysointia kokeiltiin sekä kuivana että märkänä. Märkää analyysiä varten näytteistä ja IRMM-14-standardista (IRMM standardi 14, Belgia) laimennettiin 5 ppm:n liuokset, jotka antoivat asetuksista riippuen ^{56}Fe :n signaalin intensiteetiksi 4–9V. Laitteiston stabiilisuutta seurattiin tarkastelemalla analysoituja $\delta 56$ -arvoja $\delta 57$ -arvojen funktiona. Raudan fraktioituessa vain massasta riippuvasti δ -arvojen välille määritetyn suoran kulmakertoimen tulisi vastata tarkasteltavien isotooppien massaeroa suhteessa toisiinsa. Raudan $\delta 56$ - ja $\delta 57$ -arvojen muodostaman suoran kulmakertoimen tulisi näin olla noin 0,66 $((56-54)/(57-54))$. Märkänä laitteistoa ei saatu stabiiliksi useista analyysiyrityksistä huolimatta. Näytteiden ja standardin sisäinen virhe ei ollut suuri, mutta ulkoinen virhe oli merkittävä. Raudan kuivaa analyysiä varten näytteistä ja standardista laimennettiin 4 ppm:n liuokset, jotka antoivat ^{56}Fe :n intensiteetiksi noin 6V. Näin kuivalla analyysillä saavutettiin haluttu sisäinen ja ulkoinen tarkkuus. Parhaan analyysitarkkuuden saavuttamiseksi myös pesuhapon vaikutusta pohjan signaaliarvoihin ja pesun nopeuteen testattiin. Muutosta monitoroitiin manuaalisesti ja eroa tarkasteltiin käytettyjen pesuhappojen (2% HNO_3 , 1N HNO_3 ja 1N HCl) välillä. Lyhyen tarkastelujakson aikana pesuhappojen välillä ei huomattu eroa. Varsinaisissa analyyseissä käytetty metodi on esitelty alaluvussa 6.2.4.3.

Rikin testianalyysit olivat suoraviivaisia, koska analyysimetodi oli jo vakiintunut. Rikki analysoitiin märkänä käyttäen varsinaisena standardina IAEA-S1-standardia (International Atomic Energy Agency, $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCTD}} = 0,30\text{‰}$; Stichler et al. 1995), ja laadunvalvontastandardina IAEA-S3-standardia (IAEA, $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCTD}} = -32,24\text{‰}$; Ding et al. 2001). Analyysiä varten näytteistä ja standardeista laimennettiin 10 ppm:n liuokset. Vaadittu tarkkuus saavutettiin ongelmitta. Lopullinen metodi on esitelty alaluvussa 6.2.4.4.

6.2.4.2 Cu

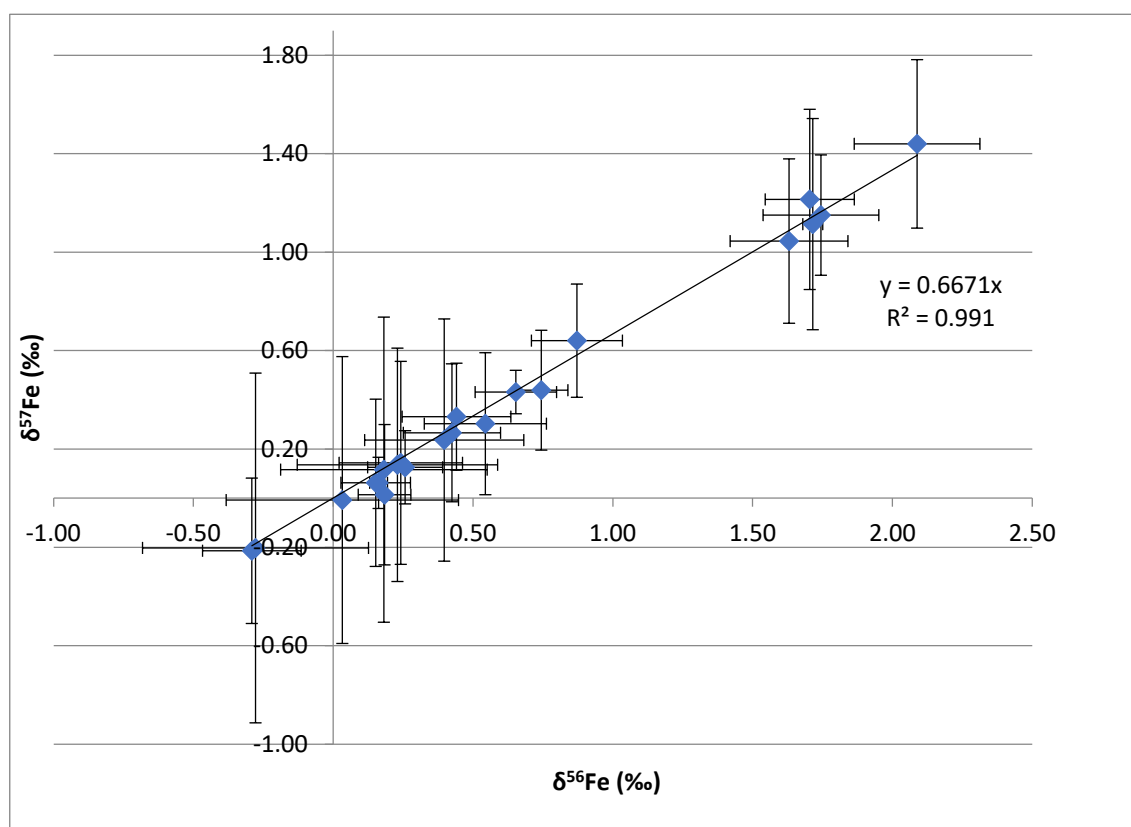
Kuparin isotooppianalyysit tehtiin liuoksesta standardi-näyte-standardi-haarukointitekniikalla testisarjalla toimivaksi havaitun metodin mukaisesti. Laitteiston

ajelehtimisen minimoimiseksi mittalaitteiston magneetti säädettiin paikalleen edellisenä päivänä. Ennen varsinaisia analyysijä laitteiston stabiilisuus tarkastettiin ajamalla pelkkiä standardeja ja asetuksia muutettiin tarvittaessa. Stabiilisuudessa tapahtuvien muutoksien korjaamiseksi näytteisiin lisättiin nikkelistandardi. Analyysit suoritettiin tietokoneohjatusti ennalta kirjoitetun makron mukaisesti automaattista näytteensyöttölaitetta Cetac ASX-110FR käyttäen. Liuotin poistettiin ennen plasmalle vientiä Nu Instrumentsin DSN-100 -desolvaationebulisaattorin avulla. Ulkoisena standardina oli IRMM-647, laadunvalvontastandardina NBS-976 ja sisäisenä nikkelistandardina NIST-986. Mittausta varten näytteistä ja standardeista valmistettiin 2% HNO₃-liuokset, joissa Cu konsentraatio oli 500 ppb ja Ni konsentraatio 1 ppm. Myös taustan mittaukseen käytettyyn liuokseen lisättiin 1 ppm nikkeliä. Näytteiden konsentraatio tarkastettiin ensimmäisen ajon aikana, ja tarvittaessa sitä muutettiin vastaamaan paremmin standardia. 500 ppb -liuoksilla ⁶³Cu:n intensiteetiksi saatiin noin 2,5V ja ⁶⁰Ni:n noin 2,5V. Analyysisykli koostui kahdesta lyhyestä (10 s) laitteiston esipesusta, 2% HNO₃ laitteiston pesusta (110 s), tyhjästä 2% HNO₃ tausta-analyysistä (110 s), taustasta 2% HNO₃ + 1 ppm Ni (110 s), sekä vuoron perään IRMM-647 -standardin tai näytteen analyysistä (110 s). Noin joka kymmenennen näytteen välein sekä aina ajon ensimmäisenä ja viimeisenä mittauksena analysoitiin laadunvalvontastandardi NBS-976. Analyysitulokset muodostuvat kolmen ajon keskiarvosta ja ne on raportoitu $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvoina NIST-SRM-976-standardin suhteen yhtälön 17 mukaisesti. Tulokset on korjattu myös taustan ja Ni-lisäyksen suhteen.

6.2.4.3 Fe

Raudan isotooppianalyysit tehtiin liuoksesta haarukointitekniikalla, testisarjalla määritetyn metodin mukaisesti. Laitteiston ajelehtimisen minimoimiseksi magneetti säädettiin paikalleen edellisenä päivänä, kuten Cu-mittauksissa. Ennen varsinaisia analyysijä laitteiston stabiilisuus tarkastettiin ja asetuksia muutettiin tarvittaessa. Analyysit tehtiin kuivana automaattista näytteensyöttölaitetta käyttäen. Ulkoisena standardina oli IRMM-14 -standardi. Analyysiä varten näytteistä ja standardista laimennettiin 4 ppm:n liuokset 2% HNO₃-happoon, joka vastasi noin 4–5V:n intensiteettiä pääkollektorilla (⁵⁶Fe). Tarvittaessa näytteiden konsentraatiot muutettiin ensimmäisen ajon jälkeen lähemmäs standardin konsentraatiota. Näytteen analyysi aloitettiin aina laitteiston perusteellisella pesulla. Tämä koostui kahdesta 2%

HNO₃-esipesusta (20 s) sekä varsinaisesta 2% HNO₃-pesusta (110 s). Jokaisen pesun jälkeen analysoitiin 2% HNO₃-liuosta (110 s) taustan määrittämiseksi. Näytettä analysoitiin 110 sekuntia, minkä jälkeen analyysisykli aloitettiin alusta pesemällä laitteisto. Näyte haarukoitiin aina standardimittausten väliin. Laitteiston stabiilisuutta tarkasteltiin $\delta^{56}\text{Fe}$ - ja $\delta^{57}\text{Fe}$ -arvojen muodostaman suoran kulmakertoimen (niiden korrelaation) avulla. Kun laitteisto oli stabiili, näytteiden $\delta^{57}\text{Fe}$ - ja $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot muodostavat suoran $y = 2/3x + 0$, mikä indikoi massasta riippuvaa fraktioitumista. Näytteet analysoitiin kolmesti ja tulokset korjattiin taustan suhteen. Tulokset on esitetty delta-arvojen keskiarvoina IRMM-14-standardin suhteen. Mittaustulosten keskiarvojen $\delta^{56}\text{Fe}$ - ja $\delta^{57}\text{Fe}$ -arvojen muodostaman funktion käyrä indikoi massasta riippuvaa fraktioitumista kaikille analysoiduille näytteille (kuva 11).



Kuva 11. Näytteiden massasta riippuvan fraktioitumisen arvioimiseen käytetyn $\delta^{57}\text{Fe}$ vs. $\delta^{56}\text{Fe}$ -funktion kuvaaja. Virheet on ilmoitettu 2σ :n tarkkuudella.

6.2.4.4 S

Rikin isotooppianalyysit tehtiin kuparin ja raudan analyyseistä poiketen märkänä. Koska rikin lämpötilasta riippuva fraktioituminen on huomattavasti kuparia ja rautaa voimakkaampi, ei liuotinta voida höyrystää pois ennen analyysiä. Märkänä työskenneltäessä plasman ionisointitehokkuus on kuivaa alhaisempi, joten näytteiden konsentraation tulee olla korkeampi. Analyysiä varten näytteistä valmistettiin 10 ppm:n liuokset, mikä vastasi ^{32}S -kollektorilla noin 2V:n intensiteettiä. Ulkoisena standardina toimi IAEA-S1. Laadunvalvontastandardina käytettiin IAEA-S3-standardia. Analyysit suoritettiin tietokoneohjatusti automaattista näytteensyöttölaitetta (Cetac ASX-110FR) käyttäen. Mittaus koostui kahdesta lyhyestä esipesusta (10 s), 2% HNO_3 pesusta (90 s), 2% HNO_3 taustasta (90 s), sekä vuoron perään IAEA-S1-standardin ja näytteen analyysistä (90 s). Jokaisen analyysikierroksen alussa ja lopussa sekä noin kymmenen tuntemattoman välein mitattiin laadunvalvontastandardi IAEA-S3. Saaduista analyysituloksista on vähennetty tausta ja lopullinen analyysituloks on kolmen mittauksen keskiarvo. Tulokset on ilmoitettu delta-arvoina (yhtälö 19) VCDT-standardin suhteen. Ajojen aikana analysoidun IAEA-S3-laadunvalvontastandardin 13 ajon $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ -keskiarvoksi saatiin -32,32‰ ja 2σ -virheeksi 0,45‰, mikä vastaa IAEA-S3-standardille määritettyä arvoa $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} = -32,3\text{‰}$ (Ding et al. 2001).

7. TULOKSET

7.1 U-Pb-geokronologia

Itä-Lapin tutkimusalueelta määritettiin kolmen uuden kohteen U-Pb-ikä. Pultoselän graniitin, Kontioselän pegmatiitin ja Jänesselän gabron näytetiedot on esitetty taulukossa 5.

7.1.1 Pultoselkä

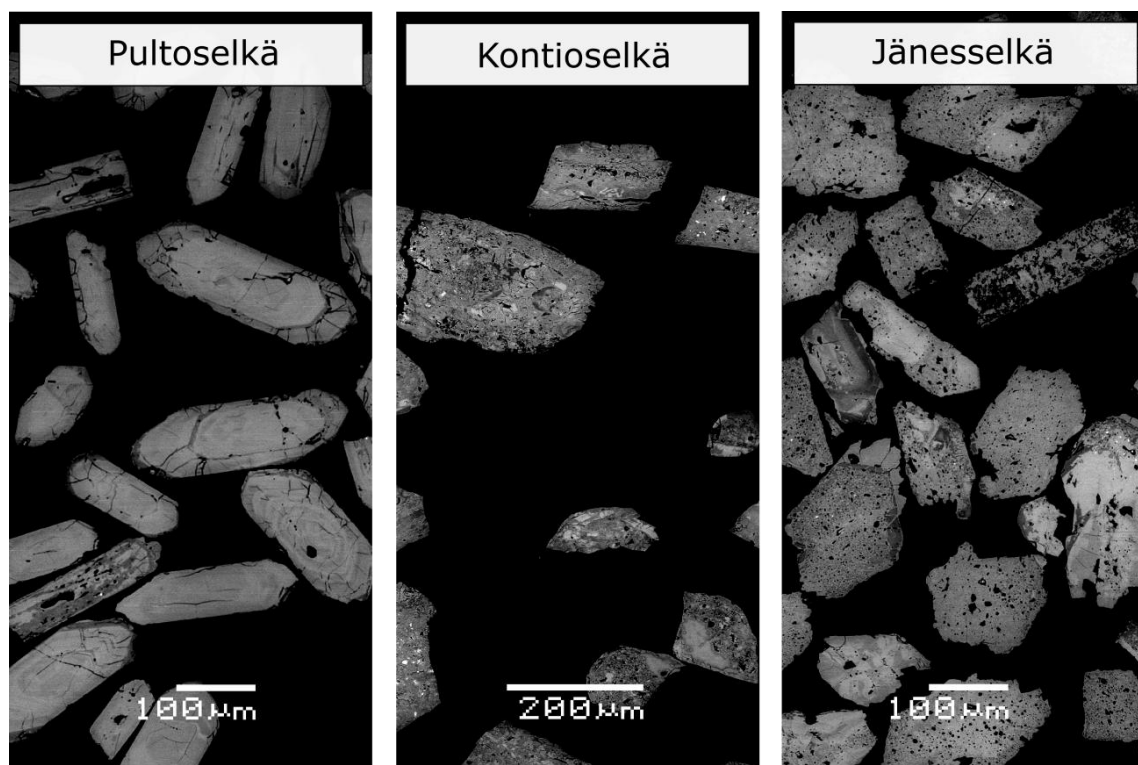
Pultoselän graniitin HMHO-2017-10.1 raskasfraktio on raekokojakaumaltaan heterogeeninen. Näyte seulottiin ennen pikkaamista 0,150 mm:n seulalla. Karkearakeisempaan fraktioon ei jäänyt zirkonia, vaan muita raskaita mineraaleja kuten titaniittia. Zirkonia on näytteessä runsaasti ja rakeiden kokojaukauma on jokseenkin homogeeninen: pitkän sivun pituus 150–250 μm , lyhyemmän sivun 50–100 μm , pituus-leveyssuhde noin 3. Zirkonirakeet ovat kirkkaita ja omamuotoisia. Kiteiden väri vaihtelee vaalean ruskeasta lähes kirkkaaseen tai vaalean harmaaseen.

SEM-kuvissa zirkonin populaatiota dominoivat heikosti vyöhykkeiset tai lähes homogeeniset kiteet (kuva 12). Vyöhykkeiden olemus vaihtelee tiheästä, selvärajaisesta, oskilloivasta vyöhykkeisyydestä paksuihin loivapiirteisempiin vyöhykkeisiin. Osa zirkonista on paikallisesti uudelleenkiteytynyt, mikä ilmenee epäsäännöllisesti leviävinä homogeenisina alueina, jotka leikkaavat magmaattista vyöhykkeisyyttä. Paikoin zirkonirakeet ovat muuttuneita, mikä ilmenee rakeen sisällä tai reunaosissa ulospäintyöntyvinä kumpumaisina rakenteina. Kiteiden reunaosissa esiintyy paikoin itse zirkonia tummempia kapeita homogeenisia vyöhykkeitä. Yleisilmeeltään kiteet ovat homogeenisia, vain heikosti murtuneita, eikä niissä tavata juurikaan sulkeumia.

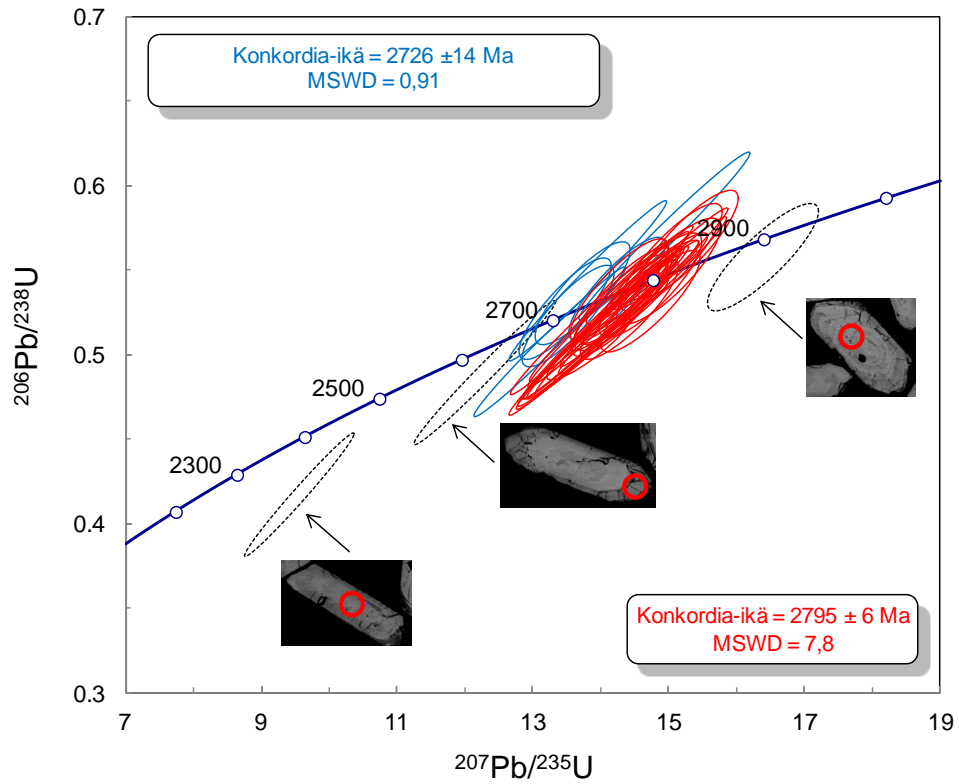
Zirkonikiteiden joukosta erottuu muista poikkeava zirkonipopulaatio, joka on yleisilmeeltään heterogeenisempi. Populaatiota karakterisoivat ydintä ympäröivät voimakkaasti säteittäin halkeilleet reunaosat, jotka edustanevat zirkonin nuorempaa kasvuvaihetta. Zirkonin ytimet ovat vaihtelevasti voimakkaan oskilloivasti vyöhykkeisiä, heikosti vyöhykkeisiä tai homogeenisiä. Kiteen ytimen ja reunaosien välillä on tyypillisesti havaittavissa kapea, homogeeninen, tummana erottuva vyöhyke. Kiteiden murtuminen rajoittuu suurelta osin reunavyöhykkeisiin, mikä indikoi ytimen olevan reunoja uraanirikkaampi. Vaihteleva metamiktisaatio aiheuttaa U-rikkaiden vyöhykkeiden laajenemista (Hollad ja Gottfried 1955) mikä johtaa kestävämpien ja hauraampien alhaisen U-pitoisuuden vyöhykkeiden lohkeiluun (Chakoumakos et al. 1987).

Pultoselän 35 zirkonirakeesta tehdyt 48 analyysiä sisälsivät keskimäärin vain vähän yleistä lyijyä, mutta yhdeksän analyysin tulokset jouduttiin jättämään huomiotta niiden

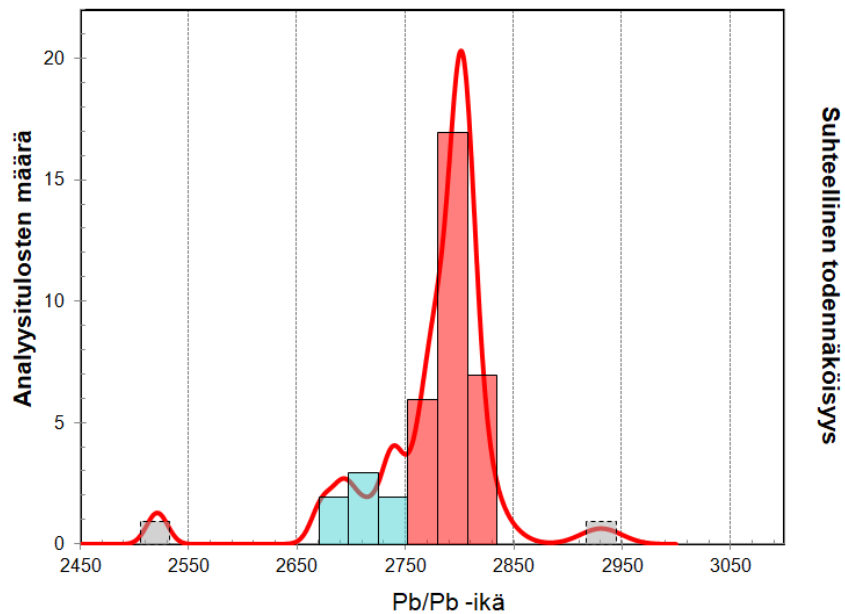
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -suhteen alittaessa 10 000. Analyysitulokset asettuvat pääosin konkordialle, mikä kertoo systeemin pysyneen suljettuna sen kiteytymisen jälkeen (ei Pb:n häviämistä). Analyysitulokset määrittävät kaksi erillistä populaatiota, joiden konkordia-iat ovat 2726 ± 14 Ma ja 2795 ± 6 Ma (kuva 13). Konkordia-diagrammilla määrittyvät kaksi populaatiota erottuvat selvästi erillisinä populaatioina myös $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -ikien jakaumaa kuvaavalla histogrammilla (kuva 14). Populaatioiden U-Pb-iat korreloivat hyvin vastaavien Pb-Pb-ikien kanssa. Kaikkien analyysien Th/U -suhteen keskiarvo on 0,41 ja keskihajonta 0,14, arvot vaihtelevat välillä 0,14–0,67. Kaksi konkordialta poikkeavaa analyysipistettä edustavat zirkonin nuorempia reunaosia (kuva 12). Yksi analyysipisteistä on selvästi muuta populaatiota vanhempi (Pb-Pb-ikä 2930 Ma). Analyysipistettä vastaava zirkoni on omamuotoinen ja eroaa SEM-kuvissa muista. Zirkonin magmaattinen vyöhykkeisyys on keskimääräistä selkeämpi, ja vyöhykkeet ovat paksumpia kuin keskimääräisesti muilla zirkoneilla. Tämä zirkoni edustaa todennäköisesti perittyä populaatiota.



Kuva 12. länmääritysnäytteiden zirkonit SEM-kuvissa vasemmalta oikealle: Pultoselän graniitti (HMHO-2017-10.1), Kontioselän pegmatiitti (HMHO-2017-16.1) ja Jänesselän gabro (JHTE-2017-35.2).



Kuva 13. Pultselän graniitin (HMHO-2017-10.1) U-Pb-analyysien konkordia-diagrammi. LA-MC-ICP-MS -data esitetty 2σ virhe-ellipseinä. $t_{1/2}(^{238}\text{U}) \approx 4,468$ Ga ja $\lambda(^{238}\text{U}) \approx 1,51125 \times 10^{-10}/\text{a}$, $t_{1/2}(^{235}\text{U}) \approx 0,704$ Ga ja $\lambda(^{235}\text{U}) \approx 9,8485 \times 10^{-10}/\text{a}$ (Jaffey et al. 1971).



Kuva 14. Pultselän graniitin $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -ikien jakauma.

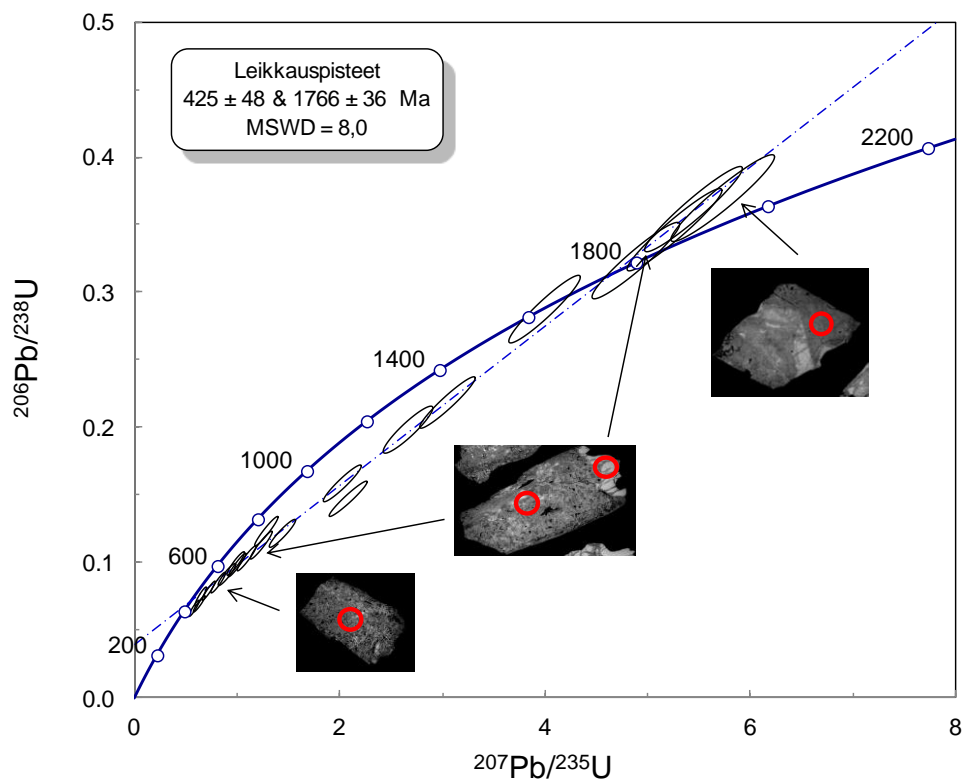
7.1.2 Kontioselkä

Kontioselän pegmatiitista HMHO-2017-16.1 separoitiin noin 20 zirkonikidettä. Analyysiä varten näytteestä pikattiin kaikki sen sisältämät zirkonit. Zirkonin raekokojakauma on heterogeeninen. Karkearakeisemman fraktion kiteiden pituus on 20–600 µm, leveys 100–200 µm ja pituus-leveyssuhde 2,5–3. Hienorakeisen fraktion pituus-leveyssuhde on noin 1 ja kiteiden halkaisija 50–150 µm. Zirkonikiteet ovat osittain omamuotoisia, pääosin prismaattisia, metamiktisiä, kauttaaltan sameita ja väriltään rusehtavan harmaita.

SEM-kuvissa Kontioselän zirkonin sisäinen tekstuuri on hyvin epäsäännöllinen ja laikukas (kuva 12). Muuttumisen seurauksena syntyneet laikut erottuvat homogeenisesta massasta vaaleampina rypälemäisinä kasaumina ja kumpumaisina epäsäännöllisinä alueina. Zirkonikiteillä tavataan homogeenisiä myöhemmin kiteytyneitä reunaosia, joita halkovat zirkonin ytimeistä ulospäin levittäytyvät mikrojuonet. Zirkoni sisältävät kauttaaltaan sulkeumia ja niissä tavataan U-Th-rikastuneita laikkuja sekä onkaloita. Jäänteitä magmaattisesta vyöhykkeisyydestä tavataan vain yhdessä kiteessä.

Kontioselän pegmatiitin 19 zirkonikiteestä tehtiin yhteensä 33 analyysiä. Zirkonikiteet ovat kauttaaltaan voimakkaasti muuttuneita ja sisältävät runsaasti yleistä lyijyä. Vain seitsemän analyysin $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -suhde ylitti 4000 ja tuloksia tarkasteltaessa valintaa laajennettiin ottamalla huomioon analyysit, joiden $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -suhde ylitti 1500 (yhteensä 20). Kaikkien analysoitujen näytteiden Th/U-suhteen keskiarvo on 0,15, keskihajonta 0,17 ja vaihteluväli 0,012–0,64. Kaksi yksittäistä analyysipistettä jätettiin huomiotta. Toinen näistä ei ollut zirkoni, kun taas toinen tulkittiin kontaminaatioksi näytteen esikäsittelyprosessista. Kontaminaatioksi tulkittu zirkoni erottuu voimakkaasti muusta zirkonipopulaatiosta (omamuotoinen ja magmaattisesti vyöhykkeinen). Zirkonin analyysitulokset on konkordantti ja antaa iäksi noin 1,0 Ga. Jättämällä pois analyysitulokset, joiden $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -suhde oli alle 1500 sekä kaksi edellä mainittua anomalista pistettä, saatiin määritettyä diskordiasuora, joka leikkaa konkordiaa pisteissä 425 ± 48 Ma ja 1766 ± 36 Ma (kuva 15). Suoran yläleikkausta vastaava ikä on paras arvio pegmatiitin kiteytymisiäksi. Kolme analyysitulosta poikkeaa diskordialta, eikä tätä pystytä selittämään zirkonien morfologialla tai muuttumisella. Kaiken kaikkiaan

näytteen zirkonifraktio on voimakkaasti muuttunut ja kiteet ovat täynnä sulkeumia, mikä vaikuttaa tuloksen luotettavuuteen.



Kuva 15. Kontioselän pegmatiitin U-Pb-analyysien konkordia-diagrammi. LA-MC-ICPMS -data on esitetty 2σ virhe-ellipseinä.

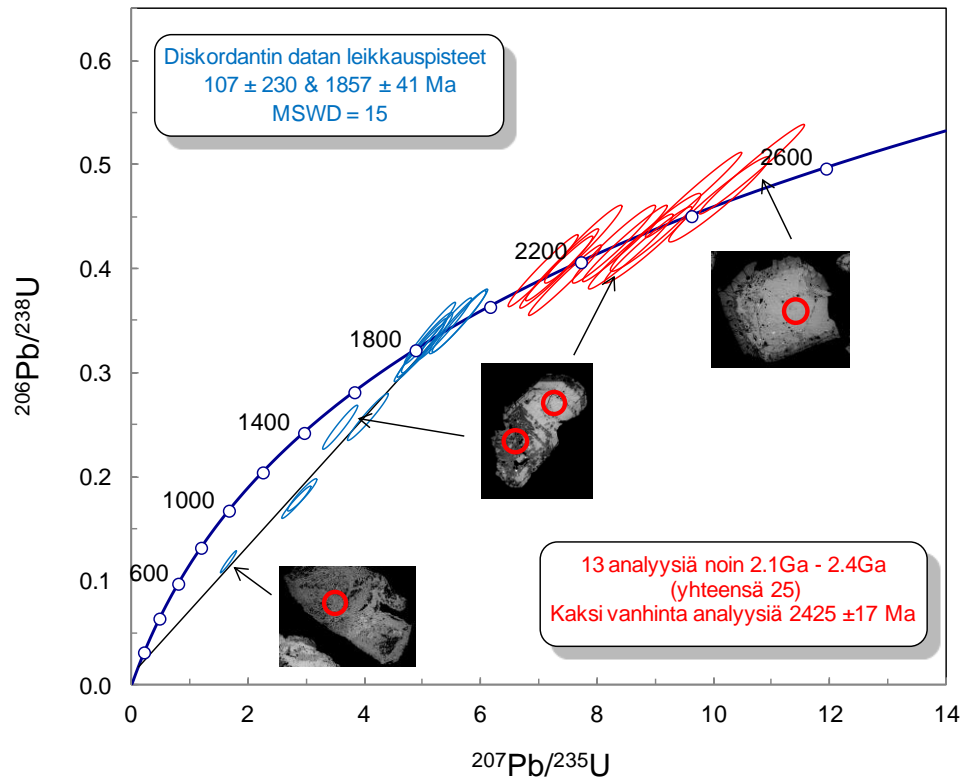
7.1.3 Jänesselkä

Jänesselän gabron JHTE-2017-35.2 raskasmineraalifraktio sisälsi runsaasti rutiilia ja vain vähän zirkonia. Zirkonikiteet ovat harmahtavan vaaleanruskeita ja kauttaaltaan sameita, metamiktisiä. Parhaiten metamorfoosilta muuttumattomana säilyneet zirkonikiteet esiintyvät omamuotoisina, suuri osa kiteistä on osittain omamuotoisia tai vierasmuotoisia. Omamuotoisten ja osittain omamuotoisten zirkonikiteiden pitkän sivun pituus on 150–250 μm , leveys 50–100 μm ja pituus-leveyssuhde 1,5–2,5. Kiteet ovat suurelta osin kulumistaan murtuneita.

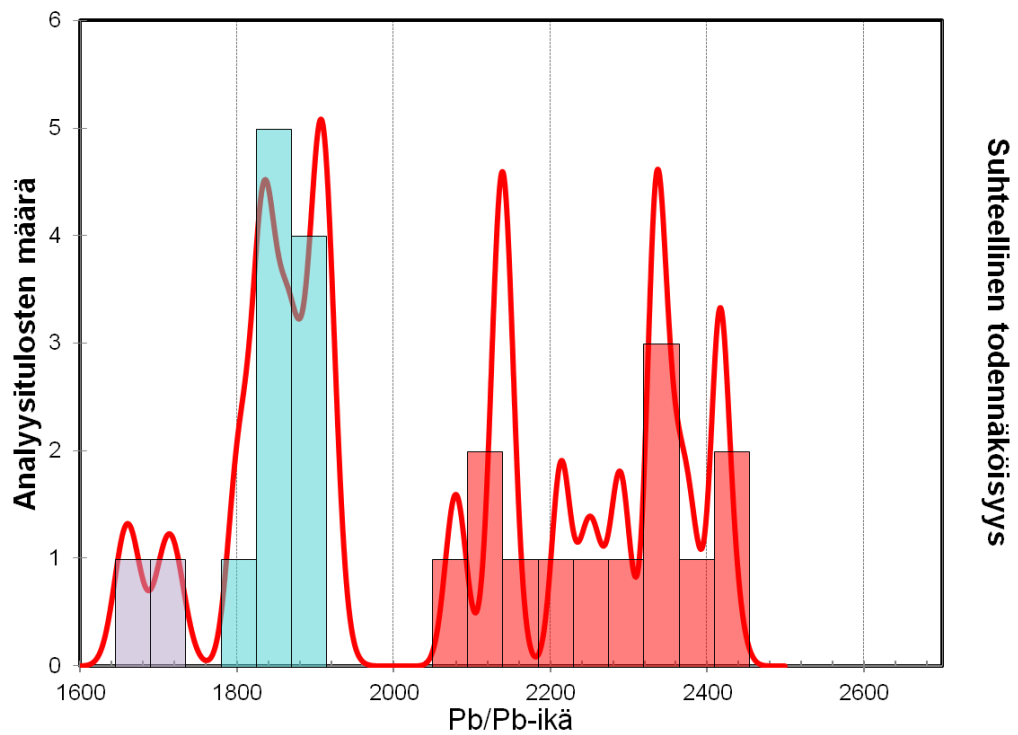
Jänesselän näytteestä pikattiin analyysiä varten 150 zirkonikidettä. Ne ovat SEM-kuvissa metamiktisiä, uudelleenkiteytyneitä ja monimutkaisesti muuttuneita, kauttaaltaan sienimäisiä ja täynnä pieniä sulkeumia (kuva 12). Uudelleenkiteytymisen

tai korvautumisen seurauksena kiteiden sisäiselle tekstuurille on tyypillistä hajanainen, hento kumpumainen tai aaltoileva laikukkuus. Viitteitä alkuperäisestä magmaattisesta tai metamorfisesta vyöhykkeisyydestä on jäljellä vain muutamassa kiteessä. Kiteissä on myös homogeenisiä, konsentrisesti rakoilevia, myöhemmin kiteytyneitä reunoja sekä kompleksisesti muuttuneita heterogeenisiä reunoja.

Jännesselältä analysoitiin yhteensä 46 näytepistettä 28 zirkonikiteestä. Analyyseistä suuri osa sisälsi runsaasti yleistä lyijyä ja huomiotta jätettiin analyysit, joissa yleisen lyijyn määrä ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -suhde) alitti 4000; tällaisia oli yhteensä 21. Kaikkien analysoitujen näytteiden Th/U-suhteiden keskiarvo on 1,86, keskihajonta 1,11 ja vaihteluväli 0,11–3,93. Jännesselän näytteet muodostavat kaksi selkeästi toisistaan eroavaa populaatiota (kuva 16). Toisistaan poikkeavat populaatiot erottuvat selvästi myös $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -ikien jakaumaa kuvaavalla histogrammilla (kuva 17). Histogrammilla myös diskordian muodostavien vanhemman ja nuoremman populaation ero selvästi nähtävissä. Nuorempi osin diskordantti populaatio leikkaa konkordiakäyrän pisteissä 1857 ± 41 Ma ja 107 ± 230 Ma. Yläleikkausta vastaava ikä antaa minimi-iän muodostuman varsinaista kiteytymistä nuoremmalle tapahtumalle. Diskordantit analyysipisteet edustavat voimakkaasti muuttuneita, BSE-kuvissa tummempina näkyviä zirkonikiteiden osia. Kolmetoista analyysipistettä ovat konkordantteja välillä 2,1–2,4 Ga. Kaksi vanhinta analyysipistettä määrittävät konkordia-iän 2425 ± 17 Ma, mikä on paras arvio muodostuman minimi-ikäksi. Muut 2,1–2,4 Ga välille sijoittuvat konkordantit pisteet ilmentävät heikkoa, mutta jatkuvaa ja pitkäaikaista lyijyn häviämistä systeemistä (avoin systeemi).



Kuva 16. Jänesselän gabron U-Pb-analysien konkordia-diagrammi. LA-MC-ICPMS-data on esitetty 2σ virhe-ellipseinä.



Kuva 17. Jänesselän gabron $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -ikien jakauma.

7.2 Cu-Fe-S-isotooppigeokemia

Yhteensä 23 sulfidinäytteen (taulukko 7) kuparin ^{65}Cu -, raudan ^{56}Fe - ja ^{57}Fe -, sekä rikin ^{34}S -isotooppikoostumukset määritettiin Kuttusojan, Kuttusvaarojen, Tulppion, Värriöjoen ja Jänesselän alueilta. Analyysitulokset on koottu taulukkoon 9 ja kuvattu alla yksitellen analysoidun isotoopin suhteen. Kokonaisuudessaan kaikkien analysoitujen stabiilien isotooppien delta-arvot osoittavat huomattavaa vaihtelua, mikä viittaa analysoitujen sulfidinäytteiden syntyneen useiden eri geokemiallisten prosessien seurauksena.

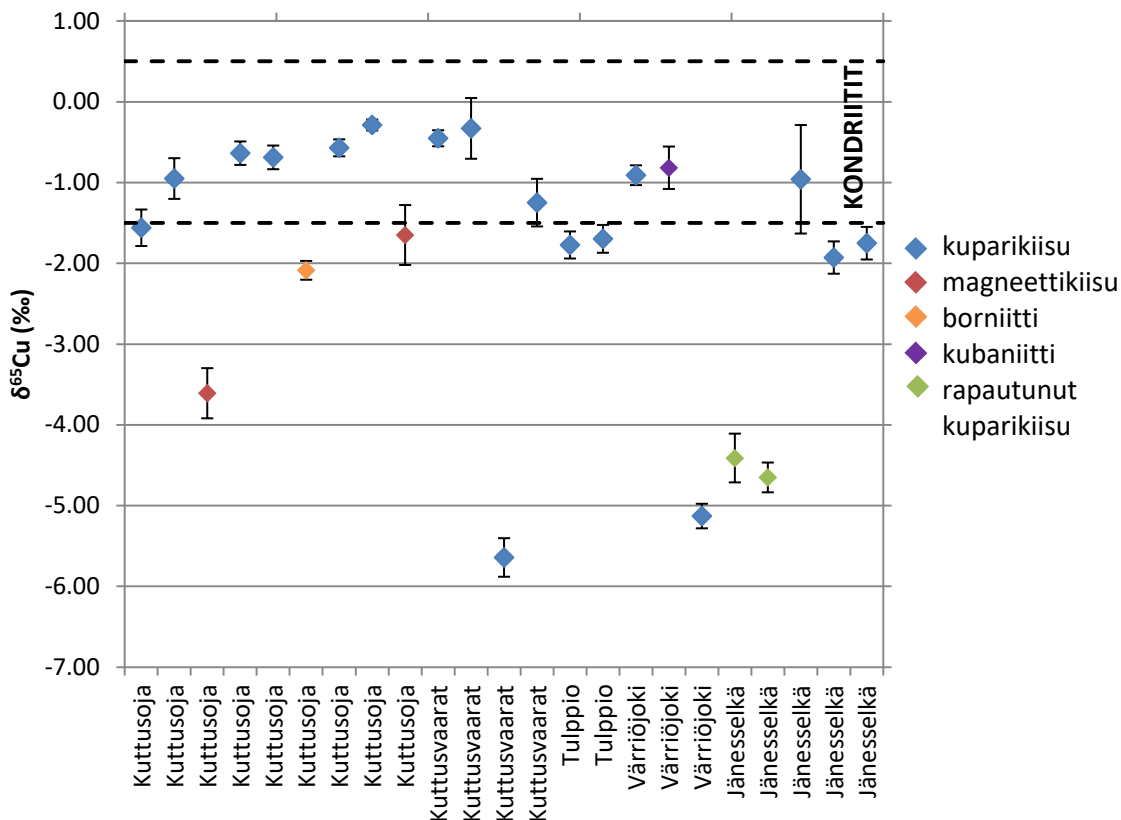
Taulukko 9. Cu-, Fe ja S- isotooppien delta-arvot analysoiduille sulfideille.

Näyte	Sijainti	Sulfidit	$\delta^{65}\text{Cu}$	2σ	$\delta^{57}\text{Fe}$	2σ	$\delta^{56}\text{Fe}$	2σ	$\delta^{34}\text{S}$	2σ
1.1	Kuttusoja	cpy	-1.56	0.23	0.03	0.58	-0.01	0.42	3.28	0.28
1.2	Kuttusoja	cpy	-0.95	0.25	-0.28	0.71	-0.20	0.40	3.25	0.14
2.1	Kuttusoja	cpy, po	-3.61	0.31	-0.29	0.30	-0.21	0.18	3.62	0.51
3.1	Kuttusoja	cpy	-0.64	0.15	0.40	0.49	0.24	0.28	-1.38	0.29
3.2	Kuttusoja	cpy, muu	-0.69	0.15	0.54	0.29	0.30	0.22	-1.23	0.71
3.3	Kuttusoja	bn, cpy	-2.09	0.12	0.18	0.29	0.01	0.09	2.44	0.31
4.1	Kuttusoja	cpy	-0.57	0.10	2.09	0.34	1.44	0.22	4.70	0.42
4.2	Kuttusoja	cpy	-0.29	0.07	1.74	0.24	1.15	0.21	5.09	0.24
4.4	Kuttusoja	cpy, po	-1.65	0.37	1.70	0.37	1.21	0.16	4.80	0.66
5.1	Kuttusvaarat	cpy	-0.45	0.10	0.18	0.62	0.12	0.37	2.87	0.47
5.2	Kuttusvaarat	cpy	-0.33	0.38	0.43	0.28	0.27	0.17	2.64	0.25
6.1	Kuttusvaarat	cpy	-5.64	0.24	1.72	0.43	1.11	0.04	11.51	0.82
6.2	Kuttusvaarat	cpy	-1.25	0.29	1.63	0.33	1.04	0.21	11.77	0.72
7.1	Tulppio	cpy	-1.77	0.17	0.15	0.34	0.06	0.12	2.05	0.17
7.2	Tulppio	cpy	-1.70	0.17	0.44	0.22	0.33	0.19	2.21	0.55
10.1	Värriöjoki	cpy	-0.91	0.12	0.65	0.09	0.43	0.15	0.81	0.17
10.2	Värriöjoki	cub	-0.82	0.26	0.24	0.41	0.14	0.22	0.71	0.33
10.3	Värriöjoki	cpy	-5.13	0.15	0.87	0.23	0.64	0.16	0.90	0.59
11.1	Jänesselkä	cpy, muu	-4.41	0.30	0.23	0.47	0.14	0.36	1.16	0.67
11.2	Jänesselkä	cpy, muu	-4.65	0.18	0.26	0.15	0.13	0.13	1.54	0.31
12.1	Jänesselkä	cpy	-0.96	0.67	2.39	0.30	1.57	0.20	2.97	0.19
12.2	Jänesselkä	cpy	-1.93	0.20	0.16	0.10	0.06	0.03	2.85	0.57
12.3	Jänesselkä	cpy	-1.75	0.20	0.74	0.24	0.44	0.10	2.69	0.33

Analyysitulokset on ilmoitettu promilleina delta-muodossa. Kuparin delta-arvot on ilmoitettu suhteessa NIST-SRM-976-standardiin, raudan delta-arvot suhteessa IRMM-14-standardiin ja rikin delta-arvot suhteessa VCDT-standardiin. Kaikki virheet on ilmoitettu 2σ muodossa. Käytetyt lyhenteet: cpy = kuparikiisu, po = magneettikiisu, bn = borniitti, cub = kubaniitti, muu = täysin hapettunut sulfidi. Näytteen 12.1 raudan isotooppitulokset on suljettu raportoinnin ulkopuolelle näytteenkäsittelyssä tapahtuneen kontaminaation vuoksi.

7.2.1 Cu

Sulfideista analysoidut kuparin $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot edustavat kokonaisuudessaan yli 6‰:n koostumuseroja, välillä -6,64‰ ja -0,29‰ (Taulukko 9). Suurin osa analyyseistä sijoittuu kuitenkin rajoitetummalle alueelle (-0,2‰ – -2,1‰). Nämä analyytitulokset ovat suurelta osin samoja kuin hiilikondriittien ja rautameteoriittien (-1,5‰ ja 0,5‰) $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot (Luck et al. 2003) (kuva 18). Primitiivisen vaipan kanssa ($\delta^{65}\text{Cu} = 0,06 \pm 0,2\text{‰}$, Liu et al. 2015) päällekkäisiä isotooppikoostumuksia on kolmella sulfidinäytteellä (8, 11 ja 21; taulukko 9). Analysoitujen sulfidinäytteiden rajallisempienkin isotooppikoostumuksen vaihtelun on suurta, joten kuparin isotooppien fraktioituminen luonnossa näyttäisi olevan merkittävää. Rajoitetulle vaihteuvälille (-0,2‰ – -2,1‰) sijoittuvista $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvoista poikkeavat analyytitulokset ovat huomattavasti negatiivisempia sijoittuen välille -3,61‰ – -5,64‰. Matalammat $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot tavataan Kuttusvaarojen karbonattikivestä ja Värriöjoen gabroidisesta kivestä kerätyistä kuparikiisuista. Merkittävästi hapettuneet Jännesselän kuparikiisunäytteet erottuvat selkeästi hapettumattomista näytteistä, koska niiden isotooppikoostumus on huomattavasti kevyempi. Hapettuneiden näytteiden $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot ovat noin -4,5‰, kun vastaavien hapettumattomien näytteiden $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot ovat välillä -1‰ ja -2‰. Merkittävää muodostuman sisäistä isotooppikoostumuksen vaihtelua on nähtävissä myös Värriöjoen ja Kuttusvaarojen näytteissä, joissa edellisen tavoin ei havaittu merkittävää hapettumista. Molemmissa tapauksissa samasta näytteestä analysoitujen kahden kuparikiisuanalyysin välinen $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen ero on noin 4,3‰. Eri sulfidimineraalien välillä havaittava isotooppien fraktioituminen on vastoin kaikkia oletuksia kuparikiisun sisäistä fraktioitumista pienempää. Borniittia sisältävän näytteen kuparin isotooppikoostumus on vastaavan näytteen puhdasta kuparikiisua noin 1,4‰ kevyempi. Vastaavasti magneetikiisua sisältävän näytteen isotooppikoostumus on vastaavan näytteen puhdasta kuparikiisua noin 1‰ kevyempi. Puhtaan kubaniitin koostumuksen ei ole havaittu eroavan samasta kiteestä analysoidun kuparikiisun isotooppikoostumuksesta.

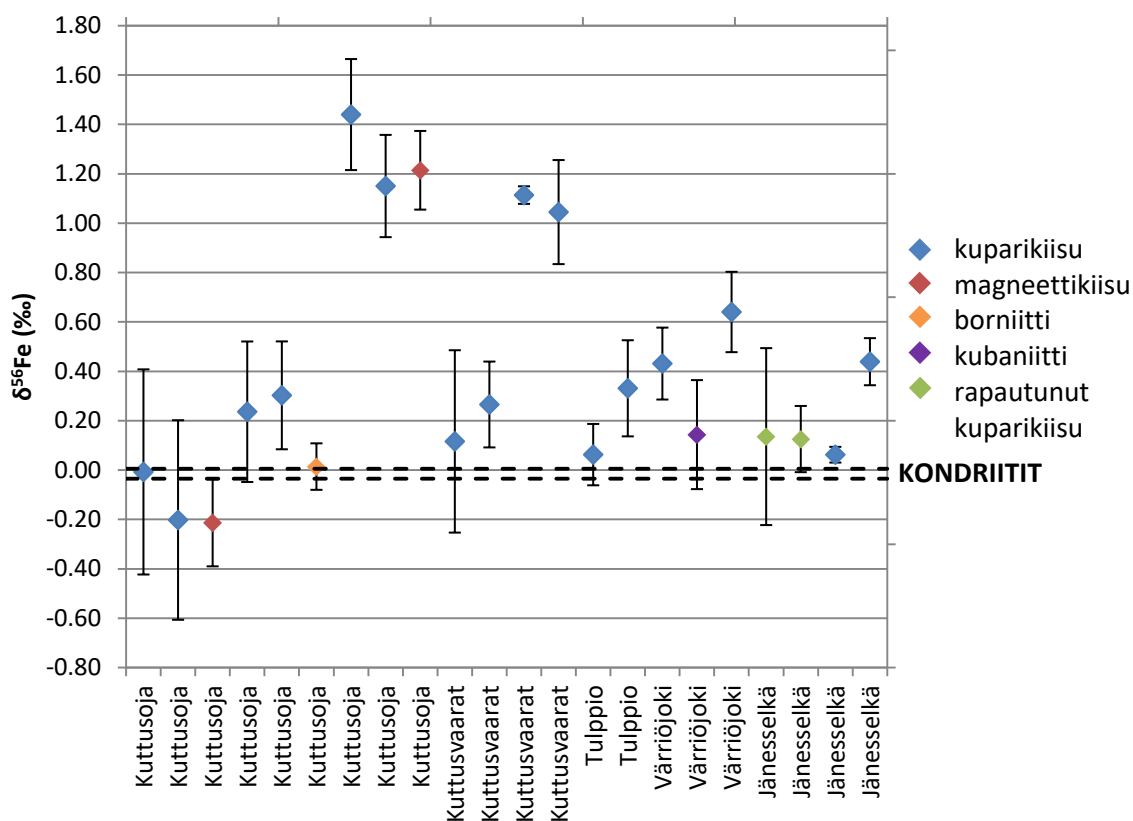


Kuva 18. Analysoitujen näytteiden $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot 2σ -virheineen näytteenottoaikan mukaan (taulukon 8 mukaisessa järjestyksessä). Virhe on pienempi kuin symbolin koko, jos virhepalkki ei ole näkyvissä. Kondiriittinen koostumus on (Luck et al. 2003) rajattu mustilla katkoviivoilla.

7.2.2 Fe

Analysoidut raudan isotooppiarvot rajautuvat huomattavasti kapeammalle vaihteluvälille kupariin verrattuna (taulukko 8), suurimmillaan sulfidinäytteen sisäinen vaihtelu isotooppisuhteissa on 1,65‰ (kuva 19). Kondriittisiin arvoihin verrattuna sulfidinäytteiden raudan isotooppikoostumukset vaihtelevat kuitenkin merkittävästi, vaikkakin kymmenen näytteen analyysitulokset osuu kondriittisen koostumuksen sisälle ($-0,015\text{‰} \pm 0,02\text{‰}$, Schoenberg ja von Blackenburg 2006). Kokonaisuudessaan analysoitujen näytteiden $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot osoittavat raudan selkeästi fraktioituneen sulfidimineraalin muodostavissa prosesseissa ja/tai sekundäärisen muuttumisen tuloksena. Mitatut $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot vaihtelevat välillä $-0,21$ – $1,44\text{‰}$, suurin osa niistä on positiivisia. Analysoidut isotooppikoostumukset ovat huomattavan raskaita verrattuna magmaattisissa sulfidimineraaleissa yleensä tavattaviin isotooppikoostumuksiin ($-0,3$ – $0,2\text{‰}$; Bekker et al. 2009) (taulukko 3). Raskaimmat isotooppikoostumukset

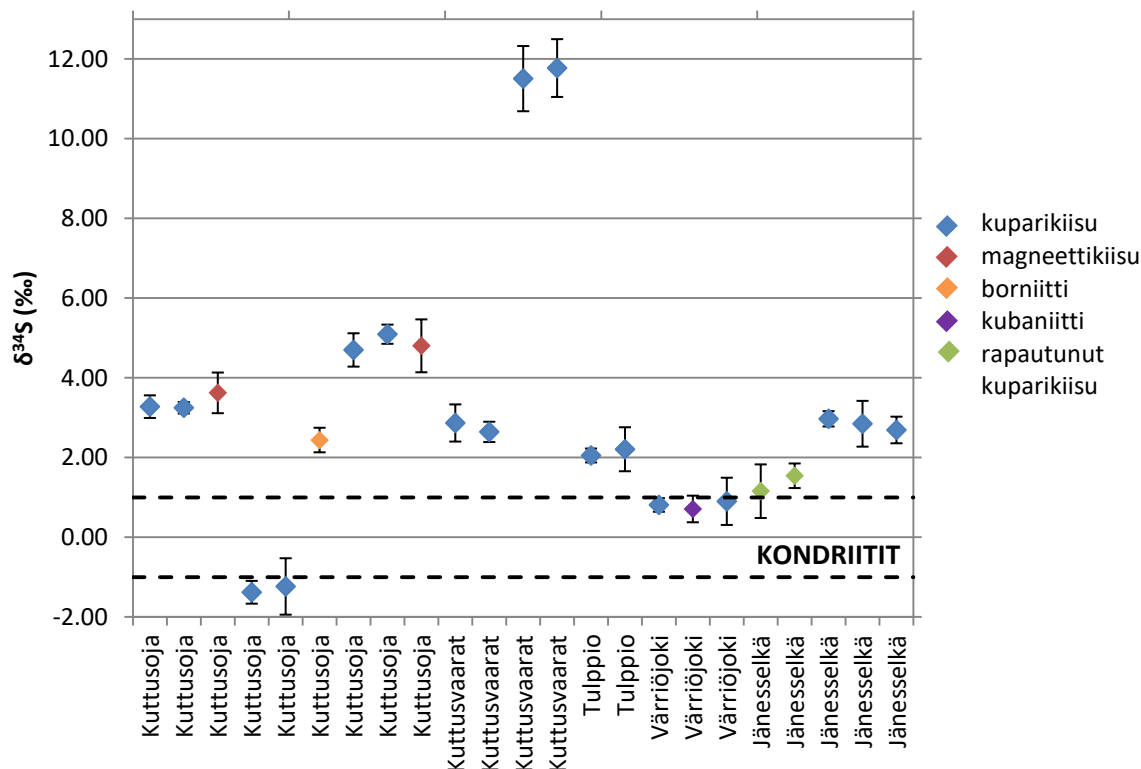
tavataan Kuttusojan muuttuneen ultramafiitin kupari- ja magneetikiisunäytteissä. Myös analyysijoukon kevyimmät isotooppikoostumukset tavataan Kuttusojan kupari- ja magneetikiisunäytteissä. Viiden näytteen joukko erottuu muista analyysituloksista varsin selkeästi $\delta^{56}\text{Fe}$ vs. $\delta^{57}\text{Fe}$ -diagrammilla (kuva 11) sekä kuvassa 19. Näiden sulfidinäytteiden isotooppikoostumus on huomattavasti muita raskaampi ($\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot välillä 1,04–1,44‰). Isotooppikoostumuksien ero eri sulfidifaasien välillä ei ole yhtä selvää kuin kuparilla, koska isotooppikoostumuksen muutokset ovat pieniä verrattuna laitteistolla saavutettuun analyysitarkkuuteen. Selvin fraktioituminen on havaittavissa kubaniitin ja kuparikiisun välillä (kubaniitin $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvo on noin 0,3‰ pienempi). Borniittia sisältävän näytteen raudan isotooppikoostumus on mittaasepävarmuuden huomioon ottaen sama kuin vastaavasta näytteestä analysoidut kuparikiisut. Samasta hienäytteestä analysoidun kuparikiisun välinen $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvojen ero Jänesselällä on noin 0,35‰.



Kuva 19. Analysoitujen näytteen $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot 2σ -virheineen näytteenottoapaikan mukaan (taulukon 8 mukaisessa järjestyksessä). Kondriittinen koostumus on (Schoenberg ja von Blackenburg 2006) rajattu mustilla katkoviivoilla.

7.2.3 S

Analysoiduissa näytteissä rikin isotooppikoostumus on selvästi fraktioitunut kuparin ja raudan isotooppien tavoin (Taulukko 9). Analysoitujen sulfidinäytteiden $\delta^{34}\text{S}$ -arvot vaihtelevat merkittävästi ja ovat välillä $-1,38$ – $11,77\%$. Kahta isotooppikoostumukseltaan anomalian kevyttä ja kahta huomattavan raskasta näytettä lukuun ottamatta isotooppikoostumukset rajautuvat välille $0,71$ – $5,09\%$. Lisäksi vain muutaman sulfidinäytteen isotooppikoostumus on lähellä kondriittista koostumusta ($0 \pm 1\%$; Kaplan ja Hulston 1966) (kuva 20). Muita raskaammat isotooppikoostumukset ($\delta^{34}\text{S}$ noin $11,5\%$) tavataan kahdessa Kuttusvaaroilla karbonaattijuonen yhteydessä esiintyvässä kuparikiisussa (taulukko 7). Kevyimmät ($\delta^{34}\text{S}$ noin $-1,3\%$) isotooppikoostumukset tavataan kahdessa Kuttusojan ultramafiittista analysoidussa kuparikiisussa (taulukko 7). Rikin isotooppien fraktioituminen eri sulfidifaasien välillä on havaittavissa vain Kuttusojan borniittia sisältävässä näytteessä, jonka $\delta^{34}\text{S}$ -arvo on samasta hieestä analysoitua puhdasta kuparikiisua noin $3,7\%$ alhaisempi.



Kuva 20. Analysoitujen näytteiden $\delta^{34}\text{S}$ -arvot 2σ -virheineen näytteenottoaikan mukaan (taulukon 8 mukaisessa järjestyksessä). Kondriittinen koostumus on (Kaplan ja Hulston 1965) rajattu mustilla katkoviivoilla.

8. TULOSTEN TARKASTELU

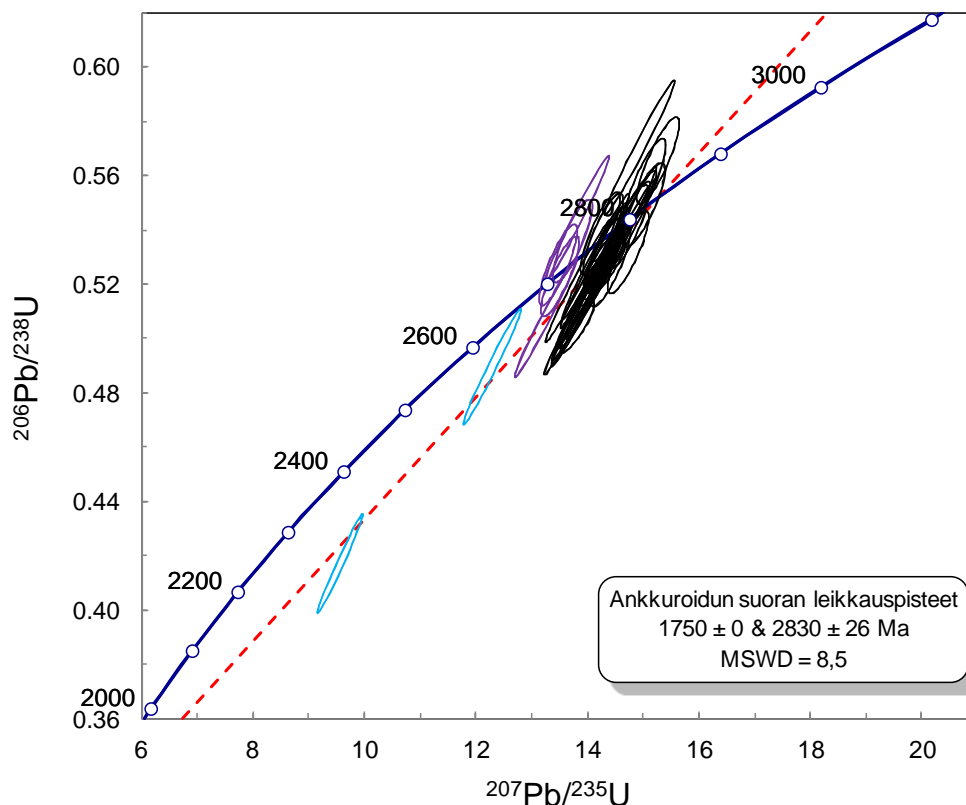
8.1 U-Pb-iänmäärittystulosten tarkastelu

8.1.1 Pultoselkä

Pultoselän vanhemman zirkonipopulaation konkordia-ikä, 2795 ± 6 Ma (kuva 13), sopii hyvin alueelta aiemmin raportoituihin ikätuloksiin. Pultoselästä noin 2 km pohjoiseen sijaitsevan Marjavaaran syeniitin U-Pb-ikäksi on määritetty 2795 ± 20 Ma (Juopperi ja Vaasjoki 2001), mikä vastaa täysin Pultoselän graniitista analysoitua ikää. Marjavaarasta analysoidut fraktiot eivät kuitenkaan tuota täysin lineaarista diskordiakäyrää, joten ikä on tulkinnanvarainen, ja arkeisen ikään päädyttiin lähes konkordantin abradoidun raskaan fraktion iän perusteella. Aiemmin Marjavaaran syeniitin ikää pyrittiin määrittämään K-Ar-menetelmällä, jolla syeniitin iäksi määritettiin amfibolista 1740 ± 35 Ma. Ikä tulkittiin syeniitin iäksi, mutta on todennäköistä että ikä edustaa viimeisintä metamorfista tapahtumaa (Wartiainen ja Woolley 1974). Samassa Wartiaisen ja Woolleyn (1974) tutkimuksessa on määritetty K-Ar-ikä myös Soklin eteläpuolella sijaitsevalla graniitille (Pierkulinvaara). Graniitin iäksi määritettiin biotiitista 1760 ± 30 Ma ja se edustaa viimeisintä alueellista metamorfoosia. Pultoselältä itään noin 8 km sijaitsevan Suurkovanselän U-Pb-ikätulokset ovat samankaltaisia. Kvartsi-maasälpäliuskeen zirkonikiteistä tehdyt U-Pb-tulokset ovat diskordanteja. Iän virhe on suuri (2805 ± 80 Ma; Juopperi ja Vaasjoki 2001), mutta kuitenkin virherajoissa sama kuin tässä työssä määritetty ikä (2795 ± 6 Ma). Myös Venäjän puolen Belomorian vyöhykkeeltä on raportoitu lähelle 2,8 Ga osuvia zirkoni-ikiä (Bogdanova ja Bibikova 1993).

Konkordantin nuoremman (2726 ± 14 Ma) ikäpopulaation kanssa samanikäisiä muodostumia ei tunneta Pultoselän välittömästä läheisyydestä Vintilänkairan-Kemihaaran taikka Ahmatunturin granitoidikopleksin kivistä. Vastaavan ikäisiä muodostumia on raportoitu Pultoselästä noin 50 km etelään Naruskan granitoidikompleksin alueelta Keppervaarojen ja Suoltijoen muodostumista (Juopperi ja Vaasjoki 2001). Suoltijoen voimakkaasti deformatuneen graniitin zirkonin yläleikkausikä on 2721 ± 15 Ma, ja noin 850 m Suoltijoen länsipuolelta olevan

tonaliitin zirkonin yläleikkausikä on 2702 ± 5 Ma. Nämä iät korreloivat hyvin Pultoselän nuoremman iän kanssa. Koska analysoidun zirkonin valtapopulaatio edustaa kuitenkin vanhempaa 2795 ± 6 Ma ikäryhmää (kuva 14), vaikuttaa epätodennäköiseltä, että nuorempi 2702 ± 5 Ma ikä edustaisi granitoidin kiteytymisikää. Myöskään eri ikäryhmien zirkonien välillä ei havaita selkeitä morfologisia eroja. Todennäköisempää on, että nuoremmat iät edustavat metamorfoosin vaikutuksesta voimakkaammin muuttuneita zirkoneita. Alueelta on raportoitu useita metamorfisia noin 1,7–1,8 Ga ikiä (Wartiainen ja Woolley 1974, Juopperi ja Vaasjoki 2001, Huhma et al. 2018), joihin analysoitu näyteaineisto jokseenkin sopii (kuva 21). Venäjän puolella, Belomorian alueella, noin 2,65–2,6 Ga metamorfoosin on raportoitu merkittävästi vaikuttaneen tätä vanhempiin muodostumiin. Tapahtumaan on liitetty poimuttumista, korkean paineen metamorfoosia ja migmatisoitumista (Bogdanova ja Bibikova, 1993). Koska Belomorian vyöhyke todennäköisesti yltää Tulppion vihreäkivivyöhykkeelle asti, on mahdollista, että Pultoselän graniitti on deformatunut jo 2,65–2,6 Ga sitten (kuva 21). Tulosten pohjalta nuorempi 2702 ± 5 Ma ikäpopulaatio edustanee metamorfoosissa voimakkaammin muuttuneita korkean uraanipitoisuuden alueita, ja vanhempi konkordia-ikä Pultoselän graniitin kiteytymisikää 2795 ± 5 Ma. Nuoremman ja vanhemman populaation Th/U-suhteet eivät juuri poikkea toisistaan, sijoittuen molemmat lähelle keskiarvoa 0,41. Vanhempi konkordia-ikä vastaa hyvin saman populaation $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -ikien keskiarvoa 2794 ± 13 Ma. Myös nuoremman ikäryhmän $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -ikien keskiarvo 2711 ± 16 Ma on päällekkäinen konkordia-ian (2795 ± 6 Ma) kanssa. Näin Pultoselän granitoidi vaikuttaisi syntyneen Marjavaaran syeniitin (2795 ± 20 Ma) kanssa samassa tapahtumassa noin 2795 Ma sitten. Myöhemmin granitoidi on deformatunut osana Belomorian ”Rebolian” tektonista tapahtumaa, sekä svekofennistä orogeniaa.



Kuva 21. Pultoselän graniitin (HMHO-2017-10.1) U-Pb-analyysien konkordia-diagrammi. LA-MC-ICPMS-data esitetty 2σ virhe-ellipseinä. 1750 Ma metamorfoositapahtumaa kuvastava ankkuroitu diskordiasuora on esitetty punaisella katkoviivalla. Mustat ja violetit ellipsit edustavat kahta toisistaan poikkeavaa ikäpopulaatiota. Kaksi nuorempaa diskordanttia tulosta (vaaleansiniset ellipsit) edustavat zirkonien reunavyöhykkeitä.

8.1.2 Kontioselkä

Kontioselän analyysitulokset määrittävät diskordian ($MSWD = 8$), joka leikkaa konkordiaa pisteissä 425 ± 48 Ma ja 1766 ± 36 Ma (kuva 15). Analyysipisteet eivät kuitenkaan muodosta täysin lineaarista diskordiaa, mikä viittaa näytteeseen vaikuttaneen useita geologisia tapahtumia. Korkein analysoitu konkordantti $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -ikä antaa pegmatiitin minimi-ikäksi 1790 ± 21 Ma. Diskordian määrittävien näytteiden Th/U-suhteiden keskiarvo on neljää näytettä lukuun ottamatta hyvin alhainen (0,05). Kahdella nuorimmalla näytteellä tavataan korkeammat (0,23 ja 0,42) Th/U-suhteet. Tuloksissa on merkittävää, että kahden kiteen SEM-kuvin vaaleammat homogeeniset laidat edustavat zirkonien vanhempaa vyöhykettä, kiteiden keskiosat ovat huomattavasti nuorempia. Myös muissa kiteissä vanhimmat analyysitulokset on saatu zirkoneiden homogeenisistä vyöhykkeistä. Tavanomaisesta poiketen zirkonien laidat eivät edusta

myöhempää zirkonin kasvua, vaan vanhempia paremmin säilyneitä alun perin uraanista köyhempiä vyöhykkeitä. Alkujaan korkeampia määriä uraania sisältävät zirkonien keskiosat ovat olleet voimakkaamman metamiktisaation takia alttiimpia metamorfoosille, ja edelleen muuttuneet voimakkaammin metamorfoosin vaikutuksesta, esimerkiksi lyijyn liikkumisen myötä. Luontaisesti muuttuneiden pisteiden analyysitulokset asettuvatkin diskordialle. Tulosten pohjalta on mahdollista, että diskordiasuoran ylempi leikkauspiste edustaa zirkonien kiteytymistapahtumaa noin 1750 Ma sitten. Itä-Lapin arkeiselta alueelta ei kuitenkaan varmuudella ole raportoitu 1750 Ma -ikäistä magmatismia, joten aiemmin raportoidut 1750 Ma iät on tulkittu metamorfisiksi. Vanhempaa paleoproterotsooista magmatismia tunnetaan kuitenkin Vintilänkairan ja Naruskan granitoidikompleksien alueilta. Vintilänkairan Sulkarinojan graniitin iäksi on määritetty 1897 ± 7 Ma ja Naruskan Takatunturin mafisen juonen iäksi 1943 ± 4 Ma (Juopperi ja Vaasjoki 2001). Tämän perusteella paleoproterotsooinen magmatismi on ollut pienialaista ja varsin paikallista. Venäjän puoleisella Belomorian vyöhykkeellä tavataan kuitenkin gneissejä, joissa merkittävänä piirteenä tavataan anatektisia 1,8–1,75 Ga ikäisiä pegmatiittijuonia (Tugarinov ja Bibikova 1980). Koska Kontioselän pegmatiitti korreloi selvästi 1750 Ma metamorfoosin kanssa, tulkitaan sen syntyneen anatektisesti svekofennisen orogeenian vaikutuksesta.

Paras arvio Kontioselän pegmatiitin maksimi-ikästä on 1790 ± 21 Ma. Diskordiasuoran alempi leikkauspiste sopii edustamaan Kaledonisen orogeenian aikaansaamaa systeemin uudelleensulkeutumista.

8.1.3 Jänesselkä

Jänesselän zirkonien konkordia-diagrammilta erottuu kaksi selkeää populaatiota (kuva 16). Vanhempi konkordanti populaatio on 2,1–2,4 Ga. Saman populaation $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -iät vaihtelevat myös välillä 2,1–2,4 Ga. Diskordian muodostava nuorempi populaatio leikkaa konkordiaa pisteessä 1857 ± 41 Ma ja korreloi hyvin saman populaation $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -ikien keskiarvon kanssa (1854 ± 15 Ma). $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -ikäjakamaa kuvaavaalta histogrammilta (kuva 17) erottu kolme toisistaan poikkeavaa ikäpopulaatiota. Jänesselän kohdalla eri populaatioiden Th/U-arvot poikkeavat selvästi toisistaan. Konkordantin vanhemman populaation Th/U-suhteiden keskiarvo on 2,2 ja yhtä näytettä (Th/U = 0,53) lukuun ottamatta, Th/U-suhteet

vaihtelevat välillä 1,4–3,9. Nuoremman konkordialle asettuvan populaation Th/U-suhteiden keskiarvo on 0,16 ja yksittäiset arvot vaihtelevat välillä 0,09–0,36. Täysin diskordantin populaation Th/U-suhteiden keskiarvo on 1,50 ja yksittäiset arvot vaihtelevat välillä 0,50–2,11.

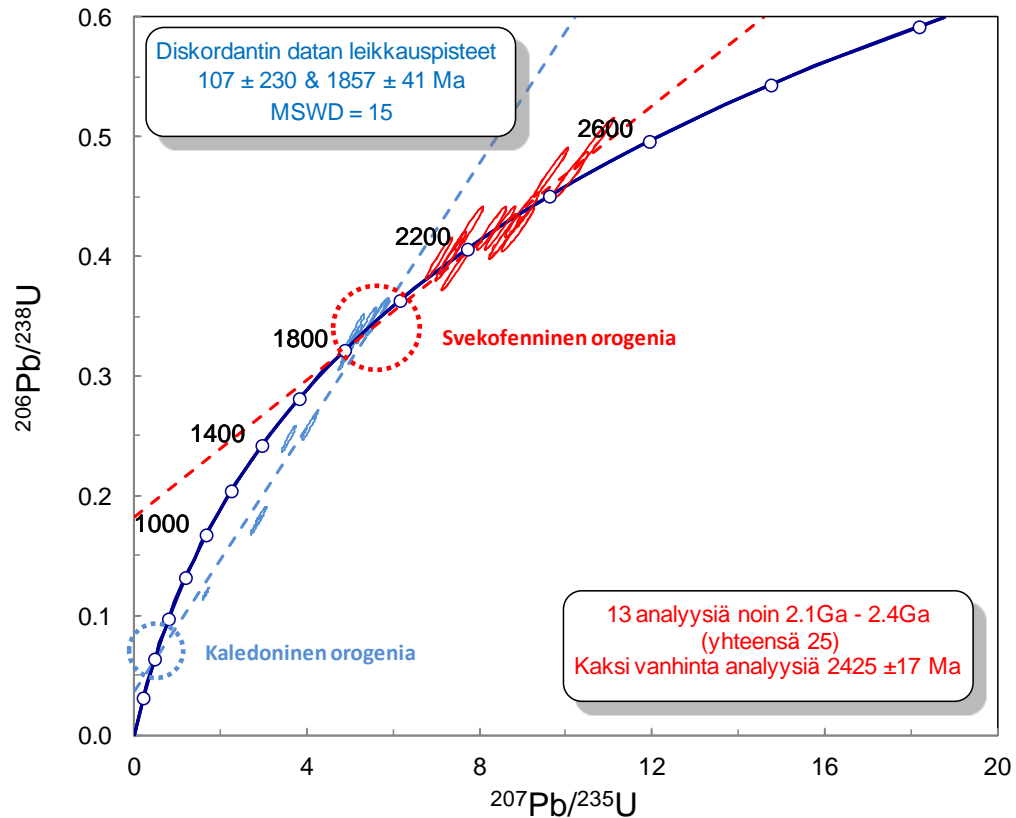
Populaatiot korreloivat keskimäärin hyvin zirkonien ulkonäön kanssa. Vanhimmat konkordantit analyysitulokset korreloivat systemaattisesti SEM-kuvissa vaaleampien verrattain homogeenisten alueiden kanssa. Konkordialle edelleen sijoittuva nuorempi populaatio korreloi SEM-kuvissa aiempaa tummempien, mutta edelleen jokseenkin homogeenisten alueiden kanssa. Diskordantit analyysit sopivat yhteen kaikkein muuttuneimpien, runsaasti sulkeumia sisältävien alueiden kanssa. Zirkonien parhaiten säilyneet vaaleimmat osat on tulkittu lähtökohtaisesti uraaniköyhemmiksi vyöhykkeiksi, jotka eivät ole muuttuneet metamorfoosissa yhtä voimakkaasti kuin voimakkaammin metamiktisoituneet korkean uraanin vyöhykkeet. Metamorfoosin vaikutus näkyy kuitenkin suurena hajontana konkordia-diagrammilla, minkä pohjalta on oletettava myös vanhimpien zirkonien U/Pb-suhteen muuttuneen.

Paras arvio Jänesselän minimi-ikäksi on lähellä vanhimpien zirkonien konkordia-ikää 2425 ± 17 Ma. Vastaavan ikäisiä 2,4–2,5 Ga mafisia intrusioita tunnetaan Keski-Lapin alueelta lukuisia, muun muassa Koitelaisen ja Akanvaaran kerrosintrusioiden (muun muassa Mutanen ja Huhma 2001, Huhma et al. 2018). Tuntsan paragneissivyöhykkeelle sijoittuvien Koulumaoivan ja Peuratunturin mafisten intrusioiden iäksi on Sm-Nd-metodilla määritetty 2464 ± 34 Ma ja 2448 ± 30 Ma. Sm-Nd-ikien ja geokemiallisen koostumuksen perusteella intrusioiden on tulkittu osaksi 2,44–2,5 Ga ikäryhmää. Tuntsan paragneissivyöhykkeen ja Ahmatunturin granitoidikompleksin rajalle sijoittuvan Värriön ultramafisen muodostuman Sm-Nd-ikäksi on saatu 1768 ± 250 Ma (Huhma et al. 2018). Isotooppidata on hajanainen, joten metamorfoosin vaikutusta Sm-Nd-systeemiin pidetään mahdollisena. Ristiriitaisten ϵ_{Nd} -arvojen pohjalta muodostuman todennäköisemmäksi iäksi on tulkittu noin 2,4 Ga ja 1,8 Ga Sm-Nd-ian todettu edustavan metamorfista tapahtumaa, joka on häirinnyt Sm-Nd-systeemiä. Myös Venäjän Pados-Tundran alueelta tunnetaan Sm-Nd-menetelmällä ajoitettuja 2,4–2,5 Ga ikäisiä ultramafisia massiiveja. Serovin et al. (2017) tekemien iänmääritysten pohjalta Venäjän puolella sijaitsevat duniittiset, harzburgiittiset ja pyrokseeniittiset massiivit edustavat paleoproterotsooisia rytmisesti kerroksellisia intrusiiveja, jotka vastaavat

Fennoskandian kilvellä tunnettua 2,4–2,5 Ga magmatismia. U-Pb-ikä määrityksellä todennettuja mafisia intruusioita ei tutkimusalueelta tunneta. Lähimmäksi sijoittuvia, 2,4 Ga ikäisiä felsisiä vulkaniitteja tunnetaan Lokan itäpuolelta Sakiamaan alueelta, josta zirkonin, ja samalla vulkanismin, U-Pb-ikä on 2438 ± 11 Ma (Räsänen ja Huhma 2001).

Jännesselän konkordia-diagrammilta erottuvien nuorempien analyysien katsotaan edustavan zirkonikiteitä, jotka ovat muuttuneet voimakkaammin metamorfoosissa; muuttuminen on nähtävissä SEM-kuvissa. Zirkonikiteiden uraanipitoisuuden primäärivaihtelu selittää vain osan diskordanteista zirkonikiteistä. Diskordialle asettuva osapopulaatio edustanee uraanipitoisimpia, voimakkaimmin metamiktisoituneita zirkonikiteistä, joiden U-Pb-systeemi on häiriintynyt metamorfoosin myötä muita zirkonikiteitä enemmän. Diskordian 1857 ± 41 Ma yläleikkauksen on tulkittu edustavan svekofennisen orogenian aikaansaamaa metamorfista vaikutusta, joka on aiheuttanut myös analyyseissä nähtävän U-Pb-systeemin häiriintymisen. Diskordian alempi leikkaus 107 ± 230 Ma saattaa edustaa Kaledonisen orogenian vaikutusta.

Jännesselän muodostuman gablo edustaa Fennoskandian kilvellä laajalti vaikuttanutta 2,4–2,5 Ga magmatismia, jonka läpikäymä monivaiheinen metamorfoosi näkyy zirkonien analyytituloksissa (Kuva 22). Jännesselällä nähtävä sekä 2,4–2,5 Ga magmatismi että noin 1,8 Ga metamorfoosi korreloivat hyvin Värriön kompleksista saatujen tulosten kanssa (Huhma et al. 2018).



Kuva 22. Jänesselän gabbron (JHTE-2017-35.2) U-Pb-analyysien konkordia-diagrammi. LA-MC-ICP-MS-data esitetty 2σ virhe-ellipseinä. Svekofennisen (punainen) ja Kaledonisen (sininen) orogonian metamorfoosivaikutusta kuvastavat ankkuroidut diskordiasuorat on esitetty katkoviivalla.

8.2 Cu-Fe-S-isotooppigeokemian tulosten tarkastelu

8.2.1 Cu

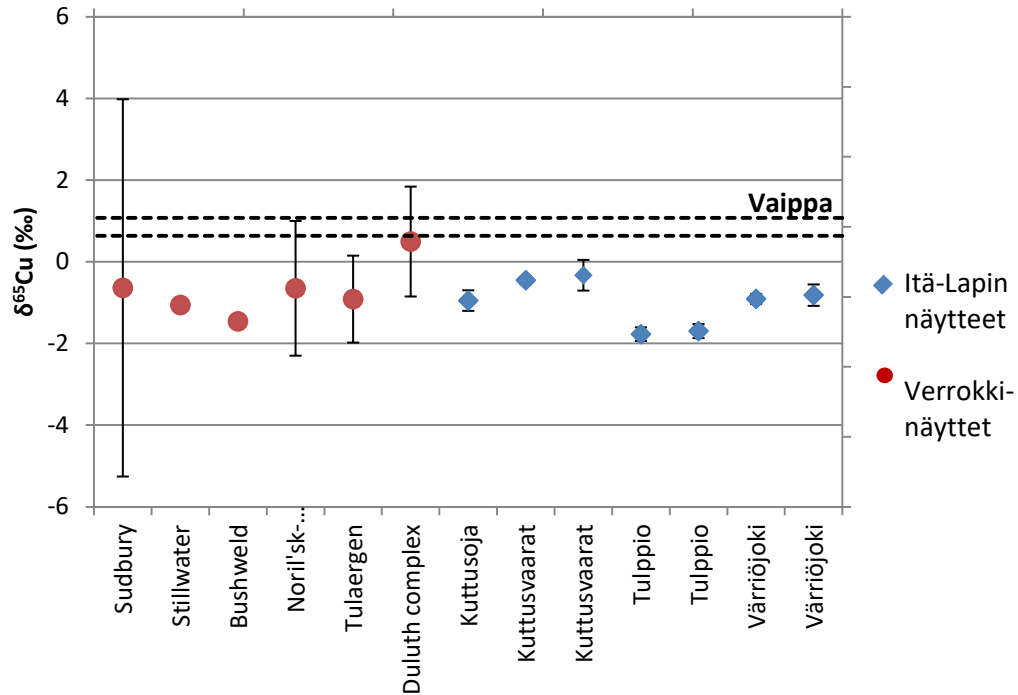
Analysoitujen sulfidinäytteiden $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot asettuvat laajalle vaihteluvälille ja poikkeavat osin magmaattisille Ni-Cu-(PGE)-mineralisaatioille raportoiduista arvoista (Zhu et al. 2000, Larson et al. 2003, Malitch et al. 2014). Jos Sudburyn impaktin aikaansaamaa mineralisaatiota ei oteta huomioon, laajimmat kuparin isotooppikoostumuksen vaihtelut on raportoitu Noril'sk-Talnakh kompleksin Ni-Cu-(PGE)-mineralisaatioille, missä $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot vaihtelevat välillä -2,3–1‰ (Malitch et al. 2014), sekä Duluth kompleksin Ni-Cu-sulfideille (-0,85 – 1,84‰; Ripley et al. 2015).

Analysoiduista sulfidinäytteistä kolme (2.1, 11.1 ja 11.2) osuu tämän laajimman magmaattisille sulfidimineraaleille raportoidun vaihteluvälin ulkopuolelle. $\delta^{65}\text{Cu}$ -koostumuksen ja sulfidinäytteiden isäntäkiven perusteella näytteiden sulfidimineraalien kuparin isotooppikoostumukseen ovat mitä todennäköisimmin vaikuttaneet muutkin kuin magmaattisissa malminmuodostusympäristöissä vaikuttavat prosessit.

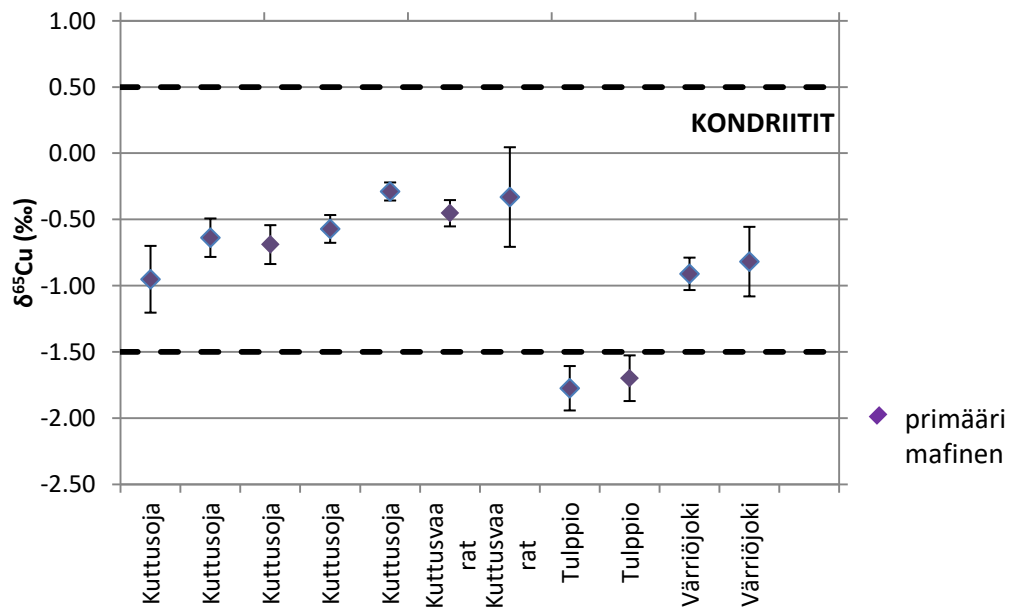
Jänesselän gabrosta analysoitujen hapettuneiden kuparikiisunäytteiden 11.1 ja 11.2 delta-arvot $-4,41\text{‰}$ ja $-4,46\text{‰}$ ovat selvästi magmaattisissa ympäristöissä tavattavia koostumuksia kevyempiä. Maanpinnan hapettavissa olosuhteissa kuparin delta-arvon oletetaan muuttuvan kohti kevyempiä koostumuksia sulfidimineraalin kuparin hapetusasteen Cu(I) muuttuessa hapettumisen myötä kaksiasteiseksi Cu(II) , mikä suosii raskaampaa ^{65}Cu -isotooppia (muun muassa Fernandez ja Borrok 2009, Vance et al. 2016, Moynier et al. 2017). Rapautumisen on todettu muuttavan kuparin delta-arvoja maaperässä $1,2\text{‰}$ lähtömateriaalia kevyemmiksi (Vance et al. 2016). Happamissa huuhtoutumisympäristöissä kiven kuparikiisun ja huuhtoutuvan liuoksen välisen isotooppikoostumusero voi olla jopa 2‰ (Fernandez ja Borrok 2009). Jänesselän kuparikiisunäytteissä havaitut kevyet isotooppikoostumukset vastaavat hyvin rapautumisympäristöissä aiemmin havaittua isotooppien fraktioitumista. Rapautumisen vaikutusta tukevat samalta näytepaikalta analysoitujen heikommin rapautuneiden kuparikiisujen $\delta^{65}\text{Cu}$ -koostumukset, jotka edustavat magmaattisilla mineralisaatioilla havaittuja $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvoja ($-1,9\text{‰}$ – -1‰) (kuva 17). Näytteiden 12.2 ja 12.3 isotooppikoostumukset selittynevät edelleen rapautumisympäritössä tapahtuneella fraktioitumisella, vaikkakin niiden $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot vastaavat magmaattisille sulfideille raportoituja koostumuksia. Sulfidinäytteissä (12.2 ja 12.3) on silmämääräisesti havaittavissa hapettumista, joskaan ei niin suuressa määrin kuin Jänesselän näytteissä 11.1 ja 11.2. Kaikkein raskain Cu -isotooppikoostumus tavataan Jänesselän vähiten rapautuneessa kuparikiisunäytteessä. Tulokset antavat olettaa sulfidimineraalien kuparin fraktioitumisen olevan aiemmin raportoitua huomattavasti voimakkaampaa maanpinnan sekundaarisissa prosesseissa. Analysoitujen kuparikiisunäytteiden $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen ero on suurimmillaan $-3,69\text{‰}$, joista kaikkein vähiten rapautunut raskain näyte on itsessäänkin rapautunut.

Kuttusojalla magmaattisia koostumuksia kevyempi $-3,61\text{‰}$ $\delta^{65}\text{Cu}$ -koostumus on peräisin kvartsi-maasälpäjuonen kuparikiisusta. Myös Cu-isotooppikoostumukseltaan raskaampi ($\delta^{65}\text{Cu} = -1,25\text{‰}$) Kuttusvaarojen karbonaatin kuparikiisu tulkittiin mafisesta magmatismista poikkeavaksi, myöhemmäksi tapahtumaksi. Kuttusojan sulfidinäytteen koostumusta vastaavia, huomattavan kevyitä primäärejä $\delta^{65}\text{Cu}$ -koostumuksia ei ole juurikaan raportoitu ja ne on liitetty hydrotermiseen aktiivisuuteen tai mustiin tuprutajiin (Zhu et al. 2000, Markl et al. 2006). Hieman magmaattisia koostumuksia kevyempiä $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvoja (-3‰ – -1‰) on raportoitu hydrotermisissä juonissa esiintyvälle kuparikiisulle (Markl et al. 2006). Merenpohjien mustien tuprutajien kuparikiisusta on mitattu negatiivisia, minimissään $-4,8\text{‰}$, arvoja (Zhu et al. 2000). Molemmissa olosuhteissa matalan lämpötilan redox-reaktioilla on suuri merkitys, ja yleisesti niiden tiedetään aiheuttavan voimakkaita vaihteluita kuparisulfidien isotooppikoostumuksiin (muun muassa Zhu et al. 2000, Asael et al. 2007, Markl et al. 2006, Mathur et al. 2009). Analysoidut huomattavan kevyet sulfidin isotooppikoostumukset eivät todennäköisesti siis edusta primääriä mafiseen magmatismiin liittyvää isotooppikoostumusta, vaan esimerkiksi kuparin fraktioitumista fluidien läsnäollessa matalan lämpötilan redox-reaktioissa.

Poislukien Jänesselän hapettuneet sulfidinäytteet, Kuttusojan kvartsi-maasälpäjuonen sulfidin ja Kuttusvaarojen karbonaatin kuparikiisun, muut Itä-Lapin sulfidinäytteistä mitatut kuparin isotooppikoostumukset sijoittuvat välille $-1,77\text{‰}$ – $-0,29\text{‰}$ ja näin vastaavat hyvin magmaattisissa sulfideissa tavattavia isotooppikoostumuksia (muun muassa Larson et al. 2003, Malitch et al. 2014, Ripley et al. 2015, Zhao et al. 2017). Jos ulkopuolelle rajataan vielä Kuttusojan muuttuneesta ultramafiitista analysoidut sulfidinäytteet (4,1, 4,2 ja 4,4), joiden on isäntäkivilajin ja isotooppikoostumuksen pohjalta syytä olettaa fraktioituneen sekundäärisissä prosesseissa, jäävät jäljelle magmaattisia sulfidimineraalien koostumuksia edustavat näytteet (kuva 23).



Kuva 23. Primääriä mafista sulfidikoostumusta edustavien näytteiden $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot 2σ -virheineen näytteenottoapaikan mukaan. Virhe on pienempi kuin symbolin koko, jos virhepalkki ei ole näkyvässä. Sudburyn ja Bushweldin (Zhu et al. 2000), Stillwaterin (Larson et al. 2003), Norilskin (Malitch et al. 2014), Tulaergenin (Zhao et al. 2017) ja Duluth kompleksin (Ripley et al. 2015) Ni-Cu-(PGE)-esiintymille raportoitujen $\delta^{65}\text{Cu}$ -koostumuksien keskiarvo ja vaihteluväli. Vaihteluvälin puuttuessa esiintymille on raportoitu vain yksi arvo. Primitiivisen vaipan keskimääräinen $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvo ($0,06 \pm 0,2\text{‰}$) on merkitty kuvaan katkoviivalla (Liu et al. 2015).



Kuva 24. Primääriä mafista sulfidikoostumusta edustavien näytteiden $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot 2σ -virheineen näytteenottoapaikan mukaan. Kondriittinen koostumus (Luck et al. 2003) on rajattu mustilla katkoviivoilla.

Malmipotentialisuuden näkökulmasta tarkasteltuna taloudellisten Ni-Cu-(PGE)-mineralisaatioiden sulfidien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen on raportoitu olevan lähes poikkeuksetta negatiivisia (taulukko 1). Analysoidut sulfidien negatiiviset kuparin arvot eivät kuitenkaan yksinään viittaa malmipotentialisuuteen ja suurin osa sijoittuu kondriittisen koostumuksen sisälle (kuva 24). $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot voivat näin edustaa puhtaasti magmalähteen isotooppikoostumusta. Malitch et al. (2014) tutkivat Noril'sk-Talnakh-kompleksin kuparin isotooppiarvoja suhteessa mineralisaatioiden taloudellisuuteen ja sulfidin esiintymistapaan todeten ei-taloudellisten muodostumien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen vaihtelevan rajatulla välillä -1,1–0‰. Taloudellisten mineralisaatioiden $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen todettiin vaihtelevan laajemmalla välillä -2,3–0,6‰. Tässä raskaimmat isotooppikoostumukset korreloivat vähän sulfideja sisältävien muodostumien kanssa. Tässä suhteessa mafisista sulfidinäytteistä mielenkiintoisina erottuvat kaksi kevyintä Tulppion kuparikiisunäytettä, jotka sijoittuvat kondriittisten raja-arvojen ulkopuolelle. Kahden yksittäisen kuparikiisun isotooppikoostumuksen pohjalta ei voida tehdä kattavaa arvioita alueen malmipotentialisuudesta.

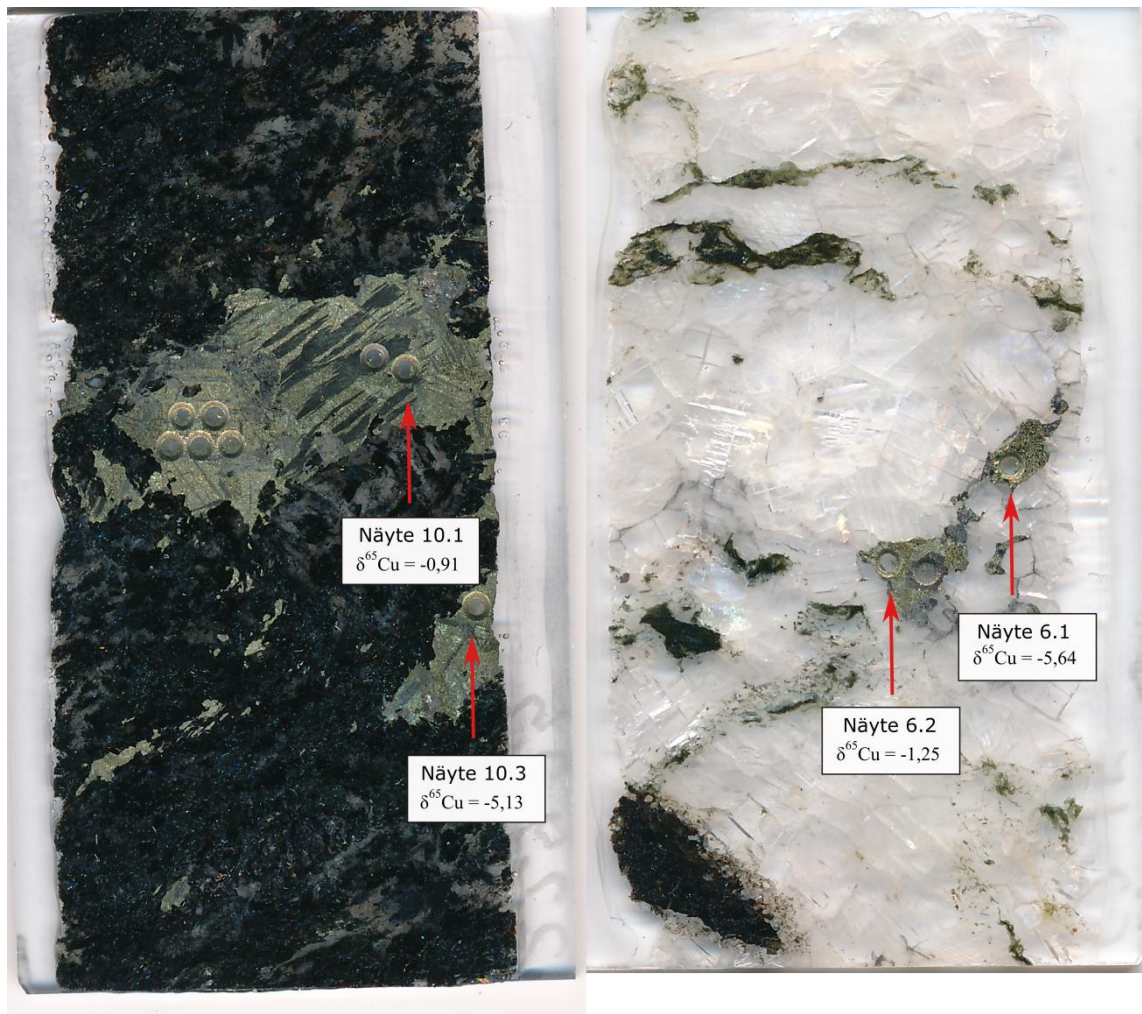
8.2.1.1 Kontaminoituneet näytteet

Alaluvussa 6.2.2 esitellyn neljän näytteen joukon (1.1, 3.3, 6.1 ja 10.3) kontaminaatiopäätelmään johtanut keskustelu on esitetty alla.

Mitatuissa sulfidien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvoissa merkilläpantavaa on Kuttusvaarojen karbonaattijuonen kuparikiisussa tavattavien vierekkäisten mineraalirakeiden suuri $\delta^{65}\text{Cu}$ -koostumusero (taulukko 9). Isotooppikoostumukseltaan kevyemmän (-5,64‰) kuparikiisurakeen vierestä analysoidun kuparikiisun $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvo on -1,25‰ (kuva 24). Vastaava suuri koostumusero tavataan myös Värriöjoen gabron kahden vierekkäisen kuparikiisurakeen välillä; -5,13‰ ja -0,91‰ (kuva 25). Sama havaitaan edelleen Kuttusojan näytteiden 1.1 ja 1.2 välillä, näytteiden kuparisulfidien koostumuks eroaa toisistaan 0,61%. Pienempiä, mutta edelleen merkittäviä 0,5–1‰ sulfidinäytteen sisäisiä kuparikiisun koostumusvaihteluita tavataan myös muissa näytteissä. Larson et al. (2003) on raportoinut 1‰ muodostuman sisäisestä koostumusvaihtelusta lyhyellä noin 1 m matkalla. Kuttusvaarojen ja Värriön sulfidinäytteistä mitattua todella suurta, jopa 4,4‰:n koostumusvaihtelua ei ole ennen raportoitu (vertaa Larson et al. 2003). Ristiriitaista on myös Kuttusojalla kuparikiisun ja borniitin välillä tutkimustulosten

valossa nähtävä fraktoituminen, kuparikiisun $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvo on $-0,69\%$ ja borniitin $-2,09\%$. Larson et al. (2003) on raportoinut samassa tai toisiinsa läheisesti liittyvissä näytteissä kuparikiisun ja borniitin välisen fraktioitumisen olevan noin $0,4\%$. Lähtökohtaisestikaan kuparin fraktioitumisen magmaattisissa ympäristöissä ei oleteta olevan suurta sulfidimineraaleissa esiintyvän kuparin hapetusasteen ollessa yleisesti Cu(I) (ulkokuoren konfiguraation $3d^{10}$), mineraalista riippumatta. Harvinaisempaa muotona kupari esiintyy kaksiasteisena Cu(II), mikä vastaa perustilassa ulkokuoren konfiguraatiota $3d^9$ (Rupp ja Weser, 1976). Gohin et al. (2006) tutkimusten perusteella kupari esiintyy kuparikiisussa ja borniitissa kuitenkin aina monovalenttisenä Cu(I). Merkittävimmän kuparin fraktoitumisen tapahtuessa redox-reaktioissa, kuparikiisun ja borniitin sama hapetusaste $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_2$ ja $\text{Cu}^{\text{I}}_5\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_4$ ei tue fraktioitumista, eikä niiden välillä näin oleteta tapahtuvan merkittävää fraktioitumista magmaattisissa ympäristöissä. Myöskään Värriöjoen kuparikiisun ja kubaniitin CuFe_2S_3 välillä ei tavata fraktioitumista; kuparikiisun $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvo on $-0,91\%$ ja kubaniitin $-0,82\%$. Raudan on esitetty esiintyvän kubaniitissa kahdella eri hapetusasteella Fe(II) ja Fe(III), jolloin kuparin hapetusasteeksi määräytyisi Cu(I) ja molekyylin konfiguraatioksi $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}_2^{(\text{II},\text{III})}\text{S}_2$ (Fleet 1972). Kuparikiisun ja kubaniitin samankaltaiset $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot tukevat kuparin esiintymistä kubaniitissa monovalenttisenä.

Merkittävästi aiemmin raportoiduista arvoista poikkeavat sulfidien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot, epäjohdonmukainen isotooppikoostumuksen vaihtelu vierekkäisten sulfidirakeiden välillä ja $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvojen korrelointi ioninvahtokolonniin kanssa toimivat selvinä viitteinä kontaminaatiosta.



Kuva 25. Värriön (vasemmalla) ja Kuttusvaarojen (oikealla) vierekkäisten analyysien kuparin isotooppikoostumukset.

8.2.2 Fe

Analysoitujen sulfidinäytteiden raudan isotooppikoostumus poikkeaa osin magmaattisille Ni-Cu-(PGE)-mineralisaatioiden sulfideille raportoiduista koostumuksista (taulukko 2) (Bekker et al. 2009, Fiorentini et al. 2012, Hiebert et al. 2013 ja 2016, Bilenker et al. 2018) ja huomattavasti kondriittien koostumuksesta (Schoenberg ja von Blackenburg 2006). Muuttuneita sulfidinäytteitä lukuunottamatta analysoidut arvot ovat samankaltaisia magmaattisille sulfideille raportoitujen arvojen kanssa. Tunnettujen Ni-Cu-(PGE)-mineralisaatioiden sulfidien $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot ovat selvästi negatiivisia (-1,5–0,4‰), joita ei analysoiduilla ole. Kuparin isotooppiarvoista poiketen

raudan isotooppikoostumuksen tulkinnassa on kuitenkin otettava huomioon analysoidun näytteen mineraalikoostumus, koska se vaikuttaa fraktioitumisen kautta huomattavasti isotooppikoostumukseen (Sossi ja O'Neill 2017). Magmaattisen kuparikiisun raudan isotooppikoostumuksia ei tietävästi tähän mennessä ole raportoitu.

Analysoitujen näytteiden joukosta erottuu neljä muita analysoituja sulfidinäytteitä raskaampaa raudan isotooppikoostumusta. Nämä esiintyvät kaikissa Kuttusojan muuttuneen ultramafiittin sulfidinäytteissä sekä Kuttusvaaran karbonaatin kuparikiisussa. Sulfidinäytteiden $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot ovat välillä 1,04–1,44‰. Poikkeavien isotooppikoostumusten ja isäntäkivien mineraalikoostumuksen perusteella, nämä isotooppikoostumukset eivät edusta primääristä magmaattista isotooppikoostumusta. Komatiittisten sulfidimineraalien $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvojen on raportoitu muuttuvan voimakkaan positiivisiksi hydrotermisen muuttumisen myötä ($\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot jopa 2,14‰; Busigny et al. 2017). Primäärin kuparikiisun $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvojen on raportoitu olevan heikosti positiivisia (0,18–0,86‰) juonityyppisissä magmaattisten fluidien muodostamissa mineralisaatioissa (Wawryk ja Foden 2015).

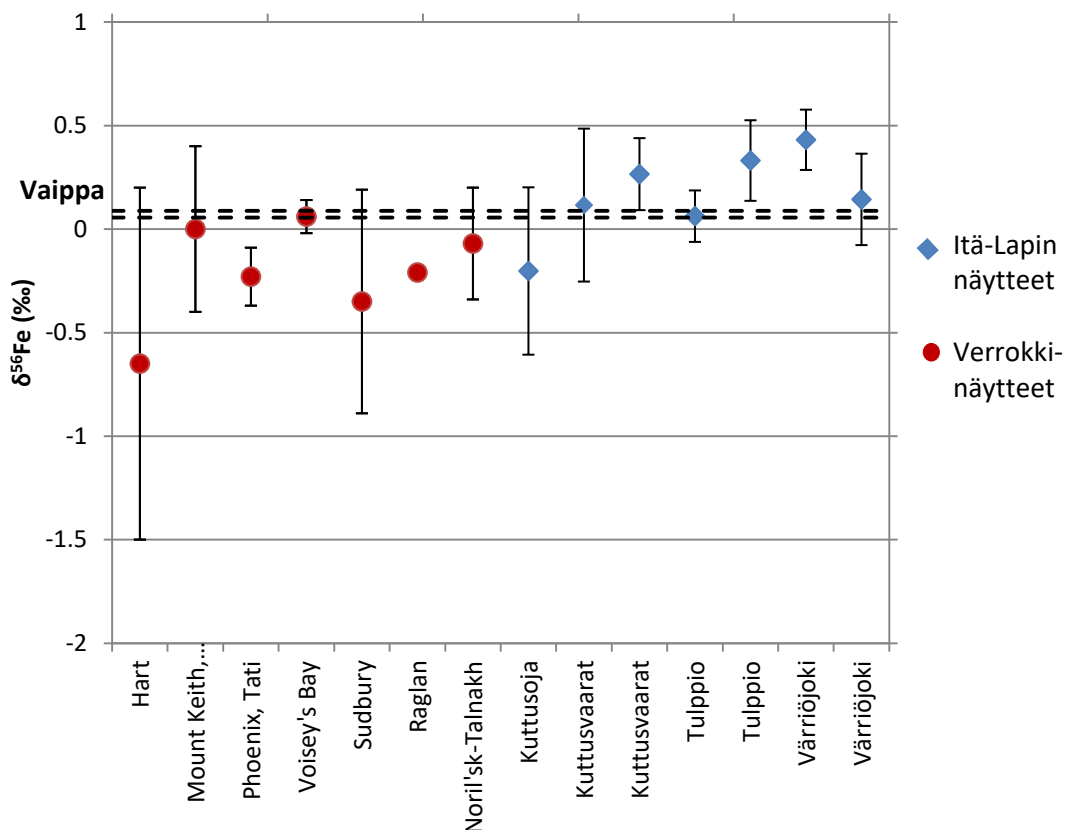
Toisin kuin kuparin $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot, raudan $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot Jänesselän kuparikiisussa ja Kuttusojan kvartsi-maasälpäliuskeen sulfidin kohdalla eivät viittaa vaihteleviin ympäristöihin; $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot sijoittuvat magmaattisille malmeille tyypilliselle isotooppikoostumusalueelle. Kvartsi-maasälpäliuskeen sulfidin $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvo on -0,21‰, kun taas Jänesselän kuparikiisun arvot vaihtelevat 0,06–0,44‰. Jänesselän sulfidinäytteiden olemuksen ja silmämääräisen analyysin perusteella on selvää, että ne ovat rapautuneet maanpinnan hapettavissa olosuhteissa. Tämä ei kuitenkaan näy merkittävästi sulfidinäytteiden $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvoissa. Kokeellisissa tutkimuksissa raudan on raportoitu fraktioituvan maanpinnan hapettavissa olosuhteissa jopa 3%, fraktioitumisen määrän ja laadun ollessa riippuva vallitsevasta pH:sta sekä rapautumisen määrästä (Fernandez ja Borrok, 2009). Isotooppien vaihtoa kontrolloivat redox-olosuhteet sekä rautaa sisältävien molekyylien saostuminen. Alhaisella pH:lla (pH = 2) pois huuhtoutuva liuos on aluksi voimakkaasti rikastunut raskaista isotoopeista, vaikutuksen tasautuessa ajan myötä. Korkeammalla pH:lla (pH = 5) vaikutus on päinvastainen; huuhtoutuva liuos on tasaisesti rikastunut kevyen isotoopin suhteen. Kokonaisuudessaan rapautuneen mineraalin odotetaan olevan rikastunut raskaista isotoopeista. Jänesselän analysoitujen sulfidirakeiden tulokset eivät ole ristiriidassa

Fernandezin ja Borrokin (2009) tekemien tutkimusten kanssa, sillä näytteiden $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot ovat heikosti positiivisia. Primääreiksi on analysoiduista sulfideista tulkittu seitsemän näytettä. Näiden $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot ovat välillä $-0,2$ – $0,43\text{‰}$ (kuva 26) ja kaikki niistä osuvat magmaattisille Ni-Cu-(PGE)-sulfideille raportoitujen $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvojen joukkoon.

Magmaattisten magneetikiisujen anomalisesti kevyiden isotooppikoostumuksien on tulkittu heijastavan assimilaatiota (Fiorentini et al. 2012). Tulos ei kuitenkaan ole suoraan verrattavissa analysoitujen kuparikiisujen raudan isotooppikoostumukseen, kevyiden isotooppien fraktioituessa magneetikiisuun (Schuessler et al. 2007). Fraktioitumisen vaikutuksesta magmaattisissa oloissa voidaan raudan olettaa esiintyvän alhaisemmalla hapetusasteella magneetikiisussa ($\text{Fe}^{\text{II}}_{(\text{x}-1)}\text{S}$) kuin kuparikiisussa ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_2$) (Goh et al. 2006). Raudan fraktioitumista kuparikiisun ja kubaniitin välillä voi myös tapahtua. Raudan on esitetty esiintyvän kubaniitissa kahdella eri hapetusasteella Fe(II) ja Fe(III), jolloin molekyylin rakenne $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}_2^{(\text{II,III})}\text{S}_2$ (Fleet 1972) mahdollistaa isotooppien fraktioitumisen. Väriöjoen kuparikiisua ja kubaniittia sisältävässä näyteparissa ei ole mittausepävarmuuden puitteissa havaittavissa vastaava koostumuseroa (taulukko 7, kuva 26).

Analysoitujen sulfidinäytteiden joukosta Kuttusojan kuparikiisunäyte eroaa osin muista ja on isotooppikoostumukseltaan kevyin ($\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot $-0,2 \pm 0,2\text{‰}$). Verrattuna magmaattisten magneetikiisujen isotooppikoostumuksiin (Fiorentini et al. 2012, Bilenker et al. 2018), Kuttusvaarojen sulfidinäyte voi osoittaa viitteitä kontaminaatiosta kuoren materiaalilla. Schuesslerin et al. (2007) perusteella vertaaminen magneetikiisun arvoihin (parempien verrokkien puuttuessa) on perusteltua; magmaattisen primäärin magneetikiisun $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot ovat vain hieman (jos lainkaan) kevyempiä kuin niiden isäntämagman koostumus. Magneetikiisun isotooppikoostumuksen on magneetikiisun ja ryoliittisen sulan väliseen fraktioitumisen perusteella todettu olevan maksimissaan $-0,35\text{‰}$ (Schuessler et al. 2007).

Kaiken kaikkiaan raudan isotooppianalyysien suurimpana ongelmana on tulosten epätarkkuus verrattuna havaittavissa olevaan isotooppikoostumuksien vaihteluun (kuva 27). Tulokset ovat ulkoisesti tarkkoja (kuva 11), mutta niiden sisäinen epätarkkuus on suuri. Raudan isotooppikoostumuksen vaihteluiden ollessa niukkoja, hyviin analyysituloksiin vaadittava virhe saavutettiin vain muutaman näytteen kohdalla. Kaikilla näytteillä 2σ -arvot välillä 0,03–0,42‰, keskiarvo on 0,2‰.



Kuva 26. Primääriä mafista sulfidia edustavien näytteiden $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot 2σ -virheineen näytteenottoaikaan mukaan. Hartin (Hiebert et al. 2016), Mount Keithin (Bekker et al. 2009), Tatin (Fiorentini et al. 2012), Voisey's Bayn (Hiebert et al. 2013), sekä Sudburyn, Raglanin ja Noril'skin (Bilenker et al. 2018) Ni-Cu-(PGE)-esiintymille raportoitujen $\delta^{56}\text{Fe}$ -koostumuksien keskiarvo ja vaihteluväli. Vaihteluvälin puuttuessa esiintymille on raportoitu vain yksi arvo. Mafisten magmojen $\delta^{56}\text{Fe}$ -keskiarvokoostumus $0,072 \pm 0,016\text{‰}$ on merkitty kuvaan katkoviivalla (Schoenberg ja von Blackenburg 2006).

8.2.3 S

Magmaattisten Ni-Cu-(PGE)-mineralisaatioiden sulfidien rikin isotooppikoostumus vaihtelee voimakkaasti $\delta^{34}\text{S}$ -arvoilla -3,8–15,3‰ (taulukko 4) (Hiebert et al. 2016,

Malitch et al. 2014). Kondriittisen koostumuksen ($0,0 \pm 1 \text{ ‰}$, Kaplan ja Hulston 1966) ulkopuolelle asettuu analysoiduista sulfidinäytteistä 18 ja hieman laajemmalle vaipan arvoille raportoidun vaihteluvälin ($0,0 \pm 2 \text{ ‰}$, Ripley ja Li 2003) ulkopuolelle 14 (kuva 20).

Huomattavin sulfidien välinen isotooppikoostumuksen ero on havaittavissa borniitin ja kuparikiisun välillä. Kuttusojan borniitin $\delta^{34}\text{S}$ -arvon on $2,44\text{‰}$, kun vastaavasta kivistä analysoidun kuparikiisun arvot ovat $-1,38 - -1,23\text{‰}$. Bachinski (1969) raportoi rikin fraktioitumista tasapainoisissa magmaattisissa ympäristöissä ohjaavan voimakkaasti muodostuvien sidosten vahvuus, jonka pohjalta ^{34}S rikastuminen sulfidifaasiin seuraa sekvenssiä magneettikiisu > kuparikiisu > borniitti. Näin borniitin isotooppikoostumuksen tulisi olla kevyempi kuin vastaavalla kuparikiisulla, päinvastoin kuin Kuttusojan näytteiden kohdalla. Näin kuttusojan borniitin ja kuparikiisun tasapainoinen kiteytyminen näyttää epätodennäköiseltä. Analysoitujen sulfidimineraalien esiintyminen karbonaattipitoisen juonen yhteydessä tukee tulkintaa. Myös kuparisulfidin isotooppikoostumukset Kuttusojan näytteissä eroavat kaikista muista analysoiduista isotooppikoostumuksista (ainoat negatiivisten $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen näytteet).

Kuttusvaarojen kaksi karbonaatista analysoitua kuparikiisua erottuvat muita raskaampina ($\delta^{34}\text{S}$ -arvot $11,51-11,77\text{‰}$). Tämä ei kuvasta magmaattista koostumusta, mitä myös isäntäkiven mineraalikoostumus puoltaa. Useat mekanismit voivat vaikuttaa sulfidien suuriin isotooppivaihteluihin – isoja muutoksia voivat saada aikaan muun muassa vieraan rikin assimilaatio sivukivestä, rikin voimakas fraktioituminen fluidien vaikutuksesta ja sekundäärinen hydroteminen muuttuminen. Useiden tekijöiden vaikuttaessa merkittävästi sulfidin muodostaviin reaktioihin sulfidien isotooppikoostumukset voivat vaihdella runsaasti. Muun muassa Jiang et al. (2018) raportoivat hydrotermisen muuttumisen fraktioivan sulfidien rikkiä merkittävästi ($\delta^{34}\text{S}$ -arvon vaihtelu $-3,2-17,5\text{‰}$).

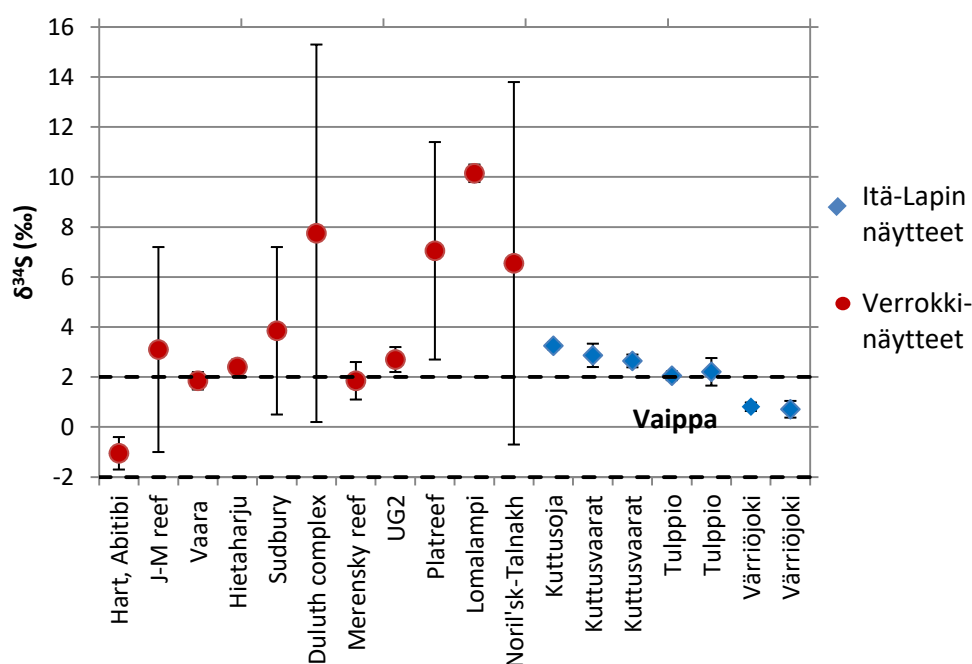
Kuttusojan magneettikiisupitoisen näytteen S-isotooppikoostumus ei eroa kuparikiisunäytteiden S-isotooppikoostumuksesta, toisin kuin voisi odottaa tasapainoisessa magmaattisessa ympäristössä raportoidun sulfidifaasien fraktioitumisen pohjalta (Bachinski 1969). Magneettikiisua sisältävän näytteen $\delta^{34}\text{S}$ -arvo on $4,8\text{‰}$ ja

vastaavan kuparikiisun $\delta^{34}\text{S}$ -arvot ovat 4,7‰ ja 5,09‰. Mittausvirhe huomioon ottaen arvot ovat käytännössä identtiset. Sulfidien esiintyminen muuttuneessa ultramafiitissa selittää nämä tasapainoisesta sulfidifraktioitumisesta poikkeavat isotooppisuhteet. Vaihtelevat kiteytymisolosuhteet ja isotooppikoostumukseltaan vaihtelevat fluidit voivat johtaa merkittäviin $\delta^{34}\text{S}$:n eroihin magneettikiisun ja kuparikiisun välillä (-0,8–0,9‰) (Schwarcz 1973).

Jänesselän rapautuneet kuparikiisunäytteet asettuvat $\delta^{34}\text{S}$ -arvoiltaan 1,16‰ ja 2,97‰ väliin siten, että kevyimmät isotooppikoostumukset tavataan kaikkein rapautuneimmilla näytteillä. Kuparikiisun sisäinen fraktioituminen saman näytteen sisällä viittaa muuhun kuin tasapainoisissa magmaattisissa olosuhteissa syntyneisiin isotooppikoostumuksiin, eikä näin ollen ainakaan ole ristiriidassa edellisten havaintojen kanssa. Rikin isotooppien fraktioitumista biologisissa ympäristöissä on tutkittu runsaasti, mutta fraktioitumisen tutkimus abioottisissa ympäristöissä on jäänyt vähäiseksi. Hapettuneen sulfidin isotooppikoostumuksen on todettu olevan noin $5,2 \pm 2,7\%$ (Fry et al. 1988) ja $5,85 \pm 0,43\%$ (Eldridge ja Farquhar, 2018) lähtökoostumusta raskaampi. Tulokset ovat yhdenmukaisia kineettisen fraktioitumisen kanssa, reaktioiden suosiessa ensisijaisesti kevyitä isotooppeja. Viitatus tutkimustulokset eivät siis suoraan korreloi sulfidinäytteissä havaitun fraktioitumisen suhteen, kaikkein hapettuneimman sulfidinäytteen ollessa isotooppikoostumukseltaan kevyin. Itä-Lapista analysoidut näytteet eivät kuitenkaan edusta puhdasta kuparikiisua, vaan sisältävät vaihtelevan määrän happipitoisia sekundäärisiä muuttumistuotteita, joihin kevyet isotooppikoostumukset ovat mitä ilmeisemmin tallentuneet.

Jos tarkastellaan vain puhtaasti magmaattisiksi tulkittujen sulfidinäytteiden isotooppikoostumuksia, jäljelle jää Itä-Lapin näytteistä seitsemän. Näiden $\delta^{34}\text{S}$ -arvot sijoittuvat välille 0,71–3,25‰ (kuva 27). Yksinään rikin $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen pohjalta on hankala arvioida magman kontaminaatiota kuoren materiaalilla varsinkin, jos assimilaatiksi oletetaan arkeinen metasedimentti, jonka $\delta^{34}\text{S}$ -arvot eivät useinkaan merkittävästi eroa kondriittisesta koostumuksesta (Farquhar et al. 2000, Farquhar ja Wing 2003). Itä-Lapin analyysituloksia vastaavia koostumuksia on raportoitu useiden Ni-Cu-(PGE)-mineralisaatioiden sulfideista (muun muassa Penniston-Dorland et al. 2012, Malitch et al. 2014, Hiebert et al. 2016), mutta toisaalta myös puhtaasti vaippaperäisistä assosiaatioista (Chaussidon et al. 1989, Ripley ja Li. 2003) (kuva 27).

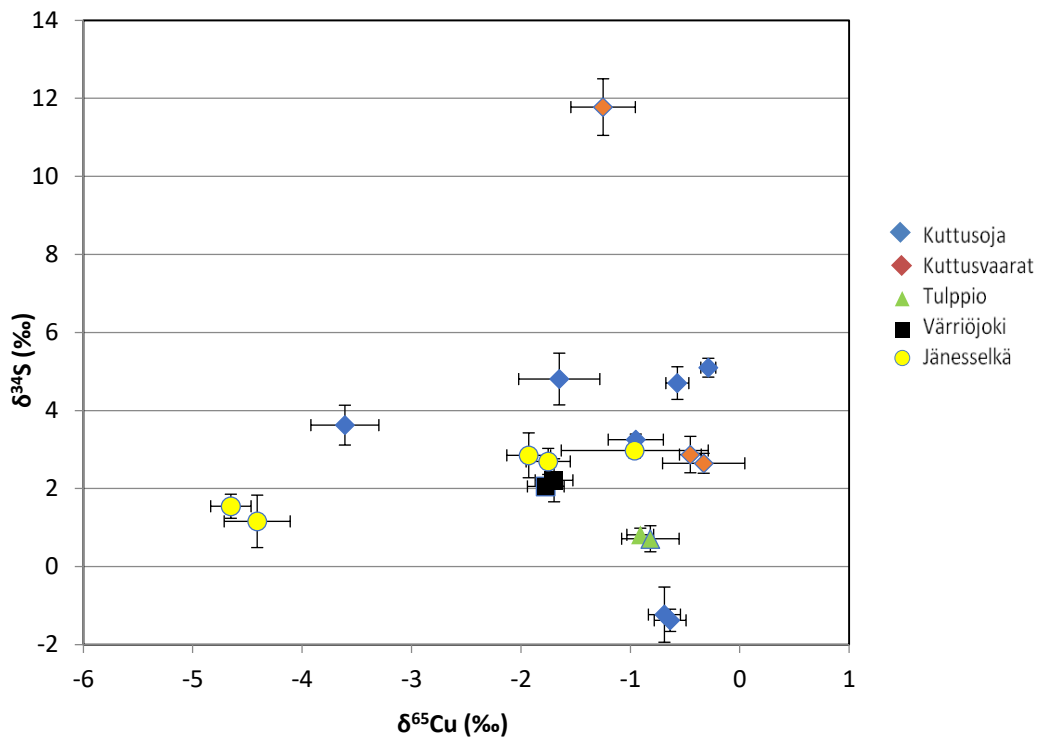
Ripleyn ja Lin (2003) raporttoimiin vaippaperäisissä magmakivissä tavattujen $\delta^{34}\text{S}$ -arvoihin verrattuna ($\pm 2\%$) Kuttusojan, Kuttusvaarojen ja Tulppion sulfidinäytteiden voidaan todeta rikastuneen hieman raskaan isotoopin suhteen, mikä mahdollisesti indikoi kontaminaatiota kuoren aineksella. Suomessa mineralisoituneiden arkeisten Vaaran ja Hietaharjun komatiittisten Ni-Cu-PGE-muodostumien sulfidien $\delta^{34}\text{S}$ -arvot sijottuvat analysoitujen Tulppion isotooppiarvojen kanssa samalle alueelle, mikä osoittaa pelkkien $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen tarkastelun olevan yksinään riittämätön indikoimaan kontaminaatiota kuoren materiaalilla. Mahdollisen assimilaation tulkitsemiseksi vaaditaan lisätietoa sivukivien isotooppikoostumuksesta, tai muita geokemiallisia indikaattoreita vahvistamaan kontaminaatio. Näytteenottopaikkojen sijaitessa arkeiseksi tulkitulla alueella, $\Delta^{33}\text{S}$ -koostumuksen määrittäminen voi tarjota merkittäviä viitteitä kontaminaation vahvistamiseksi. $\Delta^{33}\text{S}$ -koostumuksen määrittäminen on osoittautunut toimivaksi menetelmäksi esimerkiksi Vaaran ja Hietaharjun muodostumien kohdalla (Konnunaho et al. 2013, 2015, 2016).



Kuva 27. Primääriä mafista sulfidia edustavien näytteiden $\delta^{34}\text{S}$ -arvot 2σ -virheineen näytteenottopaikan mukaan. Virhe on pienempi kuin symbolin koko, jos virhepalkki ei ole näkyvissä. Hartin (Hiebert et al. 2016), J-M reefin (Zientek ja Ripley 1990), Vaaran (Konnunaho et al. 2013), Hietaharjun (Konnunaho et al. 2016), Sudburyn (Schwarcz 1973), Duluth kompleksin (Ripley et al. 1981), Bushweldin Merensky reefin ja UG2 muodostuman (Penniston-Dorland et al. 2012), Bushweldin Platreefin (Penniston-Dorland et al. 2008), Lomalammen (Törmänen et al. 2015) ja Noril'skin (Malitch et al. 2014) Ni-Cu-(PGE)-esiintymille raportoitujen $\delta^{34}\text{S}$ -koostumusten keskiarvo ja vaihteluväli. Vaipan $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvokoostumus $0,0 \pm 2,0\%$ on merkitty kuvaan katkoviivalla (Ripley ja Li 2003).

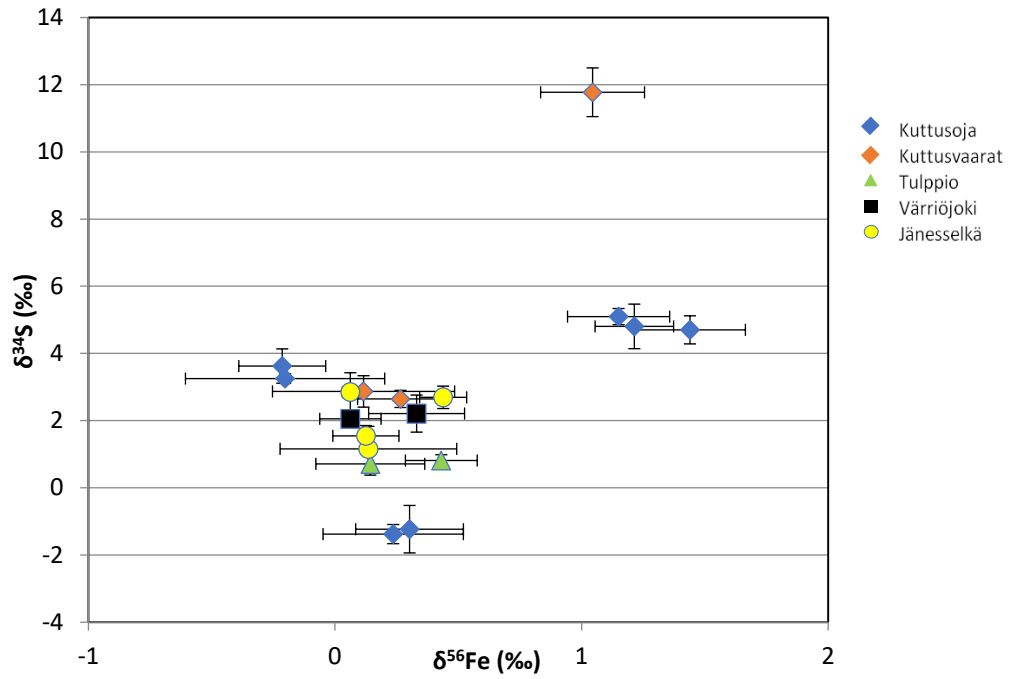
8.2.4 Yhdistetty isotooppianalytiikka ja malmipotentialiaali

Analysoitujen näytteiden (kontaminoituneet näytteet poisluettuna) yhdistetyt isotooppidiagrammit on esitetty kuvissa 28, 29 ja 30. Edellä mainitut anomaliset näytteet poikkeavat huomattavasti myös yhdistetyillä isotooppidiagrammeilla. $\delta^{65}\text{Cu}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ -diagrammilla (kuva 28). Kuttusojan näytteet asettuvat kaikkein laajimmalle alalle, jos Kuttusvaarojen huomattavan anomalian rikin isotooppiarvon jättää huomiotta. Jännesselän näytteet ovat ainoita, jotka muodostavat selkeän lineaarisen korrelaation (kuva 28). Vastaavaa yhtä selkeää korrelaatiota ei nähdä $\delta^{56}\text{Fe}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ -diagrammilla (kuva 29) eikä $\delta^{56}\text{Fe}$ vs. $\delta^{65}\text{Cu}$ -diagrammilla (kuva 30).

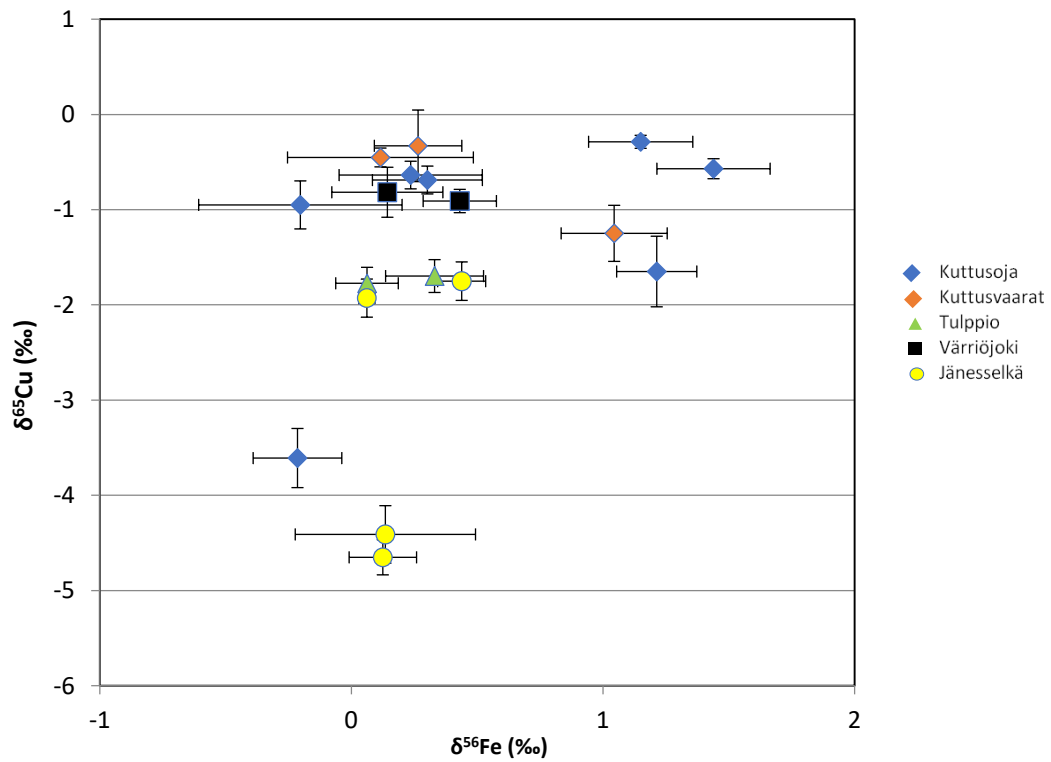


Kuva 28. Analysoitujen näytteiden $\delta^{65}\text{Cu}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ -diagrammi 2σ -virheineen.

Yhdistetyt isotooppianalyysit tarjoavat yksittäisiin analyysihin verrattuna huomattavasti tehokkaamman työkalun sulfidien tarkasteluun ja malmiesiintymien kuoren assimilaation ja kontaminaation havaitsemiseen (muun muassa Bekker et al. 2009, Fiorentini et al. 2012, Malitch et al. 2014).

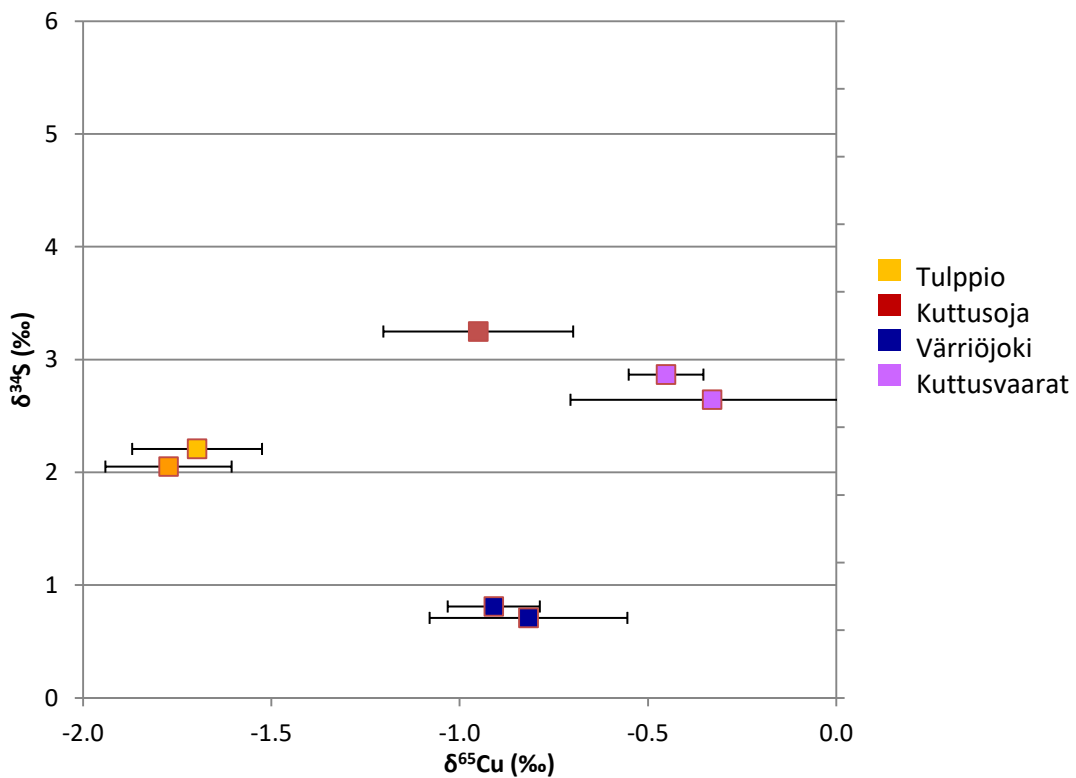


Kuva 29. Analysoitujen näytteiden $\delta^{56}\text{Fe}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ -diagrammi 2σ -virheineen.

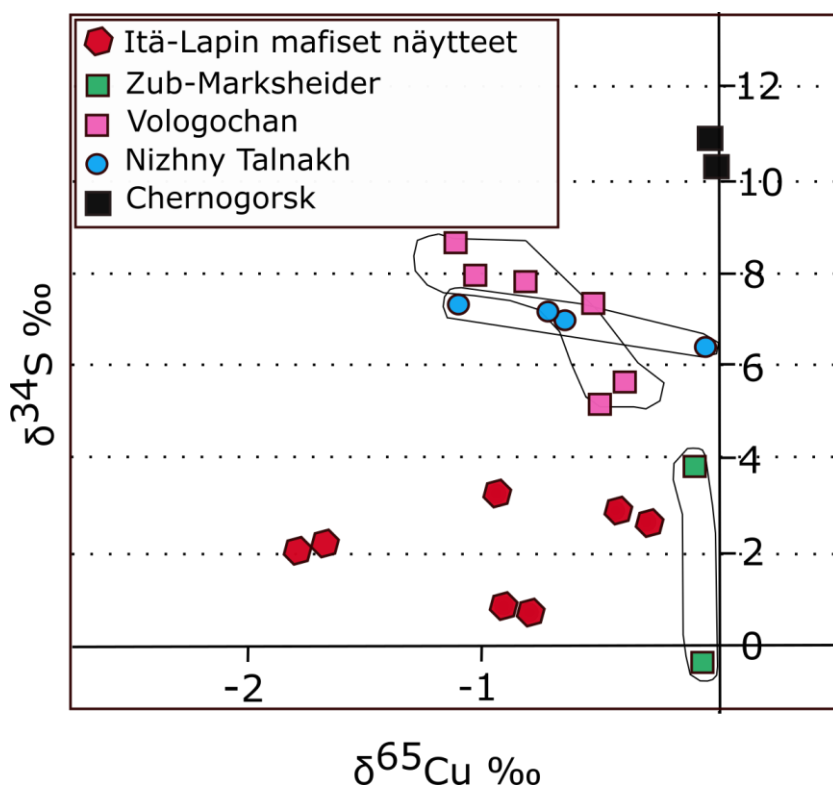


Kuva 30. Analysoitujen näytteiden $\delta^{56}\text{Fe}$ vs. $\delta^{65}\text{Cu}$ -diagrammi 2σ -virheineen.

Kuparin ja rikin yhdistetyn isotooppianalytiikan tuloksia on tiettävästi raportoitu vain yhdessä julkaisussa, jossa tulvabasalttiin liitettyä magmaattisten sulfidimuodostumien malmipotentialia on arvioitu muodostuman sisäisen kuparin ja rikin negatiivisen korrelaation avulla (Malitch et al. 2014). Itä-Lapista tässä työssä analysoitujen magmaattisiksi tulkittujen sulfidinäytteiden isotooppikoostumusten jakautuminen $\delta^{65}\text{Cu}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ -diagrammilla ei osoita vastaavaa isotooppisuhteiden välistä negatiivista korrelaatiota (kuva 31). Analysoitujen sulfidinäytteiden rikin $\delta^{34}\text{S}$ -arvot ovat järjestelmällisesti pienempiä, kuin taloudellisille Ni-Cu-(PGE)-muodostumille raportoidut arvot. Ne vastaavat taloudellisille Kharaelakh-, Talnakh- ja Noril'sk-1-intruusioille raportoituja $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvoja $-1,56 \pm 0,27\text{‰}$, $-0,55 \pm 0,41\text{‰}$ ja $0,23 \pm 0,28\text{‰}$. Itä-Lapin sulfidinäytteiden rikin kevyen isotooppikoostumuksen vuoksi yksittäiset analyysipisteet osuvat Malitch et al. (2014) raportoimien ei-taloudellisten mineralisaatioiden kanssa samaan kenttään. Tämä saattaa viitata siihen etteivät tutkitut muodostumat sisällä taloudellisesti merkittäviä mineralisaatioita (Kuva 32). Analyysitulosten vertailua rajoittaa kuitenkin niukka muodostumankohmainen analyysiaineisto.



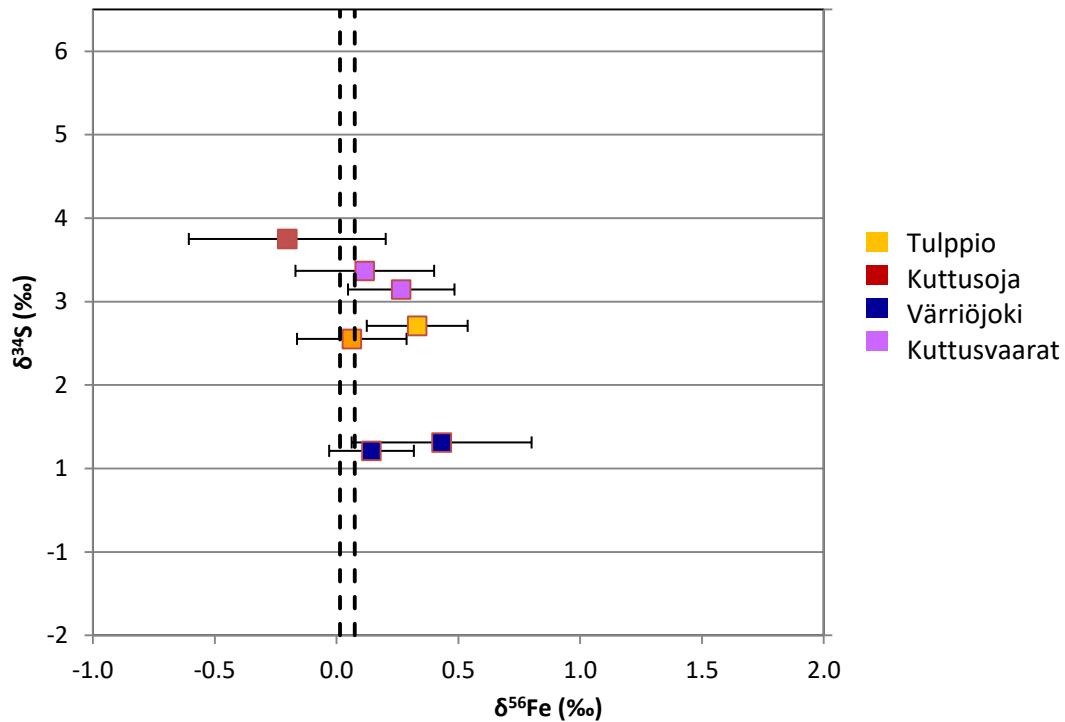
Kuva 31. Magmaattisiksi tulkittujen näytteiden rikin isotooppiarvot $\delta^{65}\text{Cu}$ -koostumusten funktiona 2σ -virheineen.



Kuva 32. Itä-Lapin mafisista sulfideista analysoidut kuparin ja rikin isotooppikoostumukset on esitetty punaisina kuusikulmioina. Samalla diagrammilla Malitch et al. (2014) Noril'sk-Talnakh-alueelta raportoidut taloudellisesti kannattamattomien esiintymien Cu-S-koostumukset.

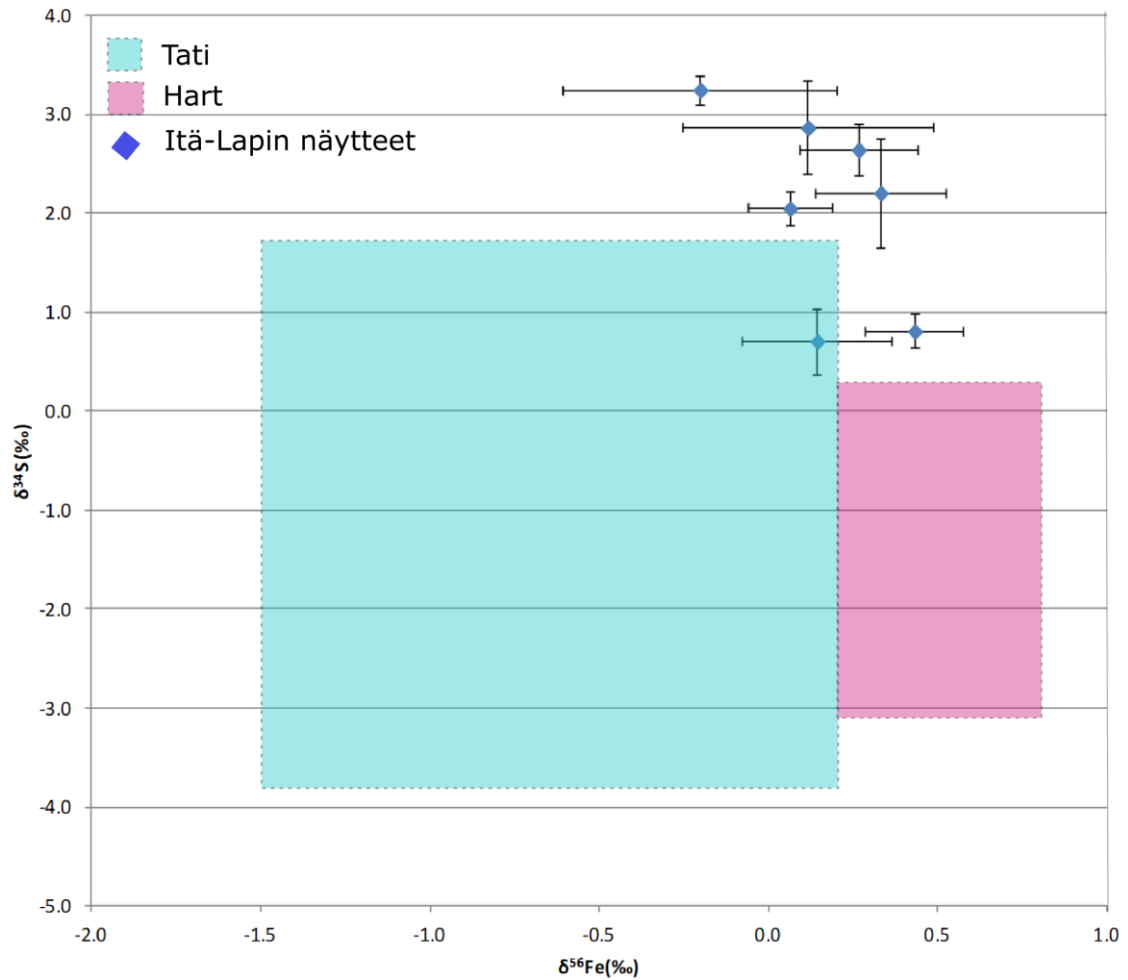
Näin analysoitujen näytteiden malmipotentialisutta ei voida sulkea pois Malitch et al. (2014) mallin perusteella, varsinkin kun kyseessä on arkeinen tutkimusalue, jonka metasedimenttien rikin isotooppikoostumus on oletettavasti kevyempi. Toisaalta käytössä ollut aineisto on liian suppea, että sen perusteella voitaisiin tarkastella arkeisten magmaattisten malmimuodostumien rikin ja kuparin isotooppisuhteiden käyttäytymistä esitetyn mallin mukaisesti.

Raudan ja rikin yhdistettyjä isotooppianalyysyjä on raportoitu hieman laajemmin. Itä-Lapista analysoitujen näytteiden raudan ja rikin yhdistetty isotooppidiagrammi osoittaa sen, että suurimmalla osalla näytteistä $\delta^{56}\text{Fe}$ vaihtelee vain vähän, $\delta^{34}\text{S}$ enemmän (kuva 33). Lähes kaikki näytteet poikkeavat komatiittisille magmoille raportoiduista hyvin rajallisista $0,044 \pm 0,030\text{‰}$ $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvoista (Dauphas et al. 2010). Jos kuitenkin otetaan huomioon analyysien heikko tarkkuus, vain muutaman näytteen isotooppikoostumus poikkeaa komatiittisten magmojen koostumuksesta.



Kuva 33. Itä-Lapin magmaattisiksi tulkittujen näytteiden isotooppikoostumus $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\delta^{56}\text{Fe}$ -diagrammilla 2σ -virheineen. Mustalla katkoviivalla on merkitty komatiittisille magmoille raportoidut $\delta^{56}\text{Fe}$ -koostumukset (Dauphas et al. 2010).

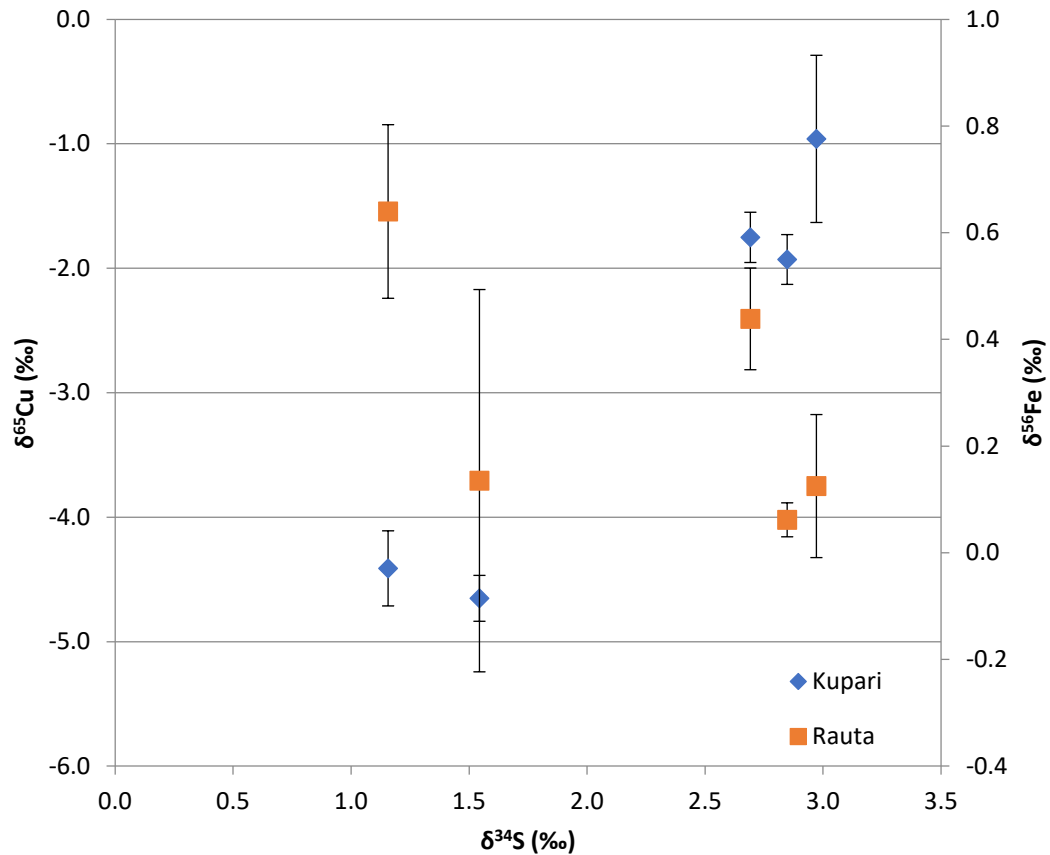
Komatiittisessa Hartin muodostumassa sulfidien $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvojen on raportoitu eroavan huomattavasti vaipan arvoista (-1,5–0,2‰) ja näitä vastaavien $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen vaihtelevan välillä -3,8–1,7‰ (Hiebert et al. 2016) (kuva 34). Tästä poiketen Tatin vihreäkivivöhykkeen Ni-Cu-(PGE)-mineralisaatioille on raportoitu heikosti positiivisia $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvoja (0,2–0,8‰), jotka korreloivat kuitenkin pääosin negatiivisten (-3,1–0,3‰) $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen kanssa (Fiorentini et al. 2012) (kuva 34). Hartin ja Tatin muodostumien rikin ja raudan isotooppiarvojen kanssa samaan kenttään osuu vain yksi näyte Värriöjoelta; tämän rikin isotooppikoostumus on muita alhaisempi (kuva 34). Kuparin analyysitulosten tavoin, yhdistetty rikin ja raudan isotooppianalytiikka ei varsinaisesti indikoi kuoren materiaalin assimilaatiota (kontaminaatiota), eivätkä isotooppisuhteet osu samoihin kenttiin tunnettujen mineralisoituneiden kohteiden kanssa. On kuitenkin huomioitavaa, että Hartin ja Tatin muodostumat ovat molemmat arkeisia, eikä vastaavaa yhdistettyä isotooppianalytiikkaa ole raportoitu muun ikäisille muodostumille. Näin näytealueiden malmipotentialisuutta ei voida täysin poissulkea, joskaan ne eivät edusta Hartin ja Tatin tulosten pohjalta tyypillistä arkeista isotooppikoostumusta.



Kuva 34. Itä-Lapin magmaattisiksi tulkittujen näytteiden isotooppikoostumus $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\delta^{56}\text{Fe}$ -diagrammilla 2σ -virheineen. Vertailukohteeksi sinisellä ja punaisella alueella rajatut Hartin (Hiebert et al. 2016) ja Tatin (Fiorentini et al. 2012) Ni-Cu-muodostumien sulfidien rikin ja raudan isotooppiarvojen vaihteluvälit.

Näytteiden isotooppisuhteiden korrelointia tarkasteltiin myös kuparin ja raudan, sekä kaikkien kolmen alkuaineen välillä, päätyttä kukaan koko aineiston osalta mitenkään merkittäviin johtopäätöksiin. Poikkeuksen muodostivat kuitenkin kuparin, raudan ja rikin yhdistetyllä isotooppidiagrammilla Jännesselän maanpinnan hapettavissa olosuhteissa rapautuneet näytteet. Näiden kuparin isotooppikoostumukset muodostavat rikin isotooppikoostumuksen kanssa selvän korrelaation. Raudan ja rikin korrelaatio ei ole yhtä selvästi havaittavissa. Jos kuitenkin otetaan huomioon raudan isotooppiarvojen suuri virhe, myös raudan isotoopit näyttäisivät muodostavan korrelaation rikin isotooppien kanssa. Näin kuparin, raudan ja rikin isotooppikoostumusten korrelaation voisi tulkita olevan seurausta fraktioitumisesta samoissa maanpinnan hapettavissa olosuhteissa. Muiden näytteiden kohdalla alueellista isotooppikoostumusten korrelaatiota ei voida tarkastella tarvittavien näytepisteiden puuttuessa. Havaittu

korrelaatio voisi kuitenkin tarjota työkalun esimerkiksi abiottisen muuttumissignaalin havaitsemiseen.



Kuva 35. Jännesselän näytteiden kuparin ja raudan isotooppiarvot rikin isotooppikoostumuksen funktiona.

Tarkasteltaessa kaikkia Itä-Lapin analysoituja, magmaattisiksi tulkittuja isotooppikoostumuksia Kuttusvaarojen ja Kuttusojan rikin isotooppikoostumukset poikkeavat magmaattisista koostumuksista ($0 \pm 2\%$; Chaussidon et al. 1989), mahdollisesti edustaen isotooppikoostumukseltaan poikkeavan kuoren materiaalin assimilaatiota. Kuttusojan sekä kuparin (kuva 32) että raudan (kuva 33) isotooppikoostumukset poikkeavat konrdiittisista koostumuksista, minkä pohjalta Kuttusojan sulfidimuodostukseen on mahdollisesti vaikuttanut kontaminaatio. Kuttusvaarojen kohdalla kuparin ja raudan isotooppikoostumus jää lähemmäs tavanomaista. Värriön kuparin isotooppikoostumus on poikkeuksellisen kevyt, mutta sen rikin ja raudan isotooppikoostumukset jäävät lähelle raja-arvoja, eikä näin yhden isotoopin anomalian pohjalta voida todeta kontaminaatiota kuoren materiaalilla. Kokonaisuudessaan arkeisten magmaattisten Ni-Cu-(PGE)-muodostumien

karakterisointi esittyjen työkalujen avulla vaatisi laajemman, muodostuman sisäisesti kattavamman näyteaineiston. Analyysituloksissakin näkyvien rajallisten $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen vuoksi arkeisten magmaattisten sulfidien malmipotentialisuuden arvioimista palvelisi paremmin $\Delta^{33}\text{S}$ -isotooppianalyysien yhdistäminen kuparin ja raudan isotooppianalyysiin.

Yleisesti tarkempi stabiilien isotooppien systematiikan tulkinta vaatisi geologisen kontekstin tarkempaa tuntemusta ja mineraalispesifimpää referenssiaineistoa. Suuri osa analysoiduista magmaattisten sulfidien kuparin, raudan ja rikin isotooppikoostumuksista sisältää määrittämättömän tai vaihtelevan jakauman eri sulfidimineraaleja. Koska sulfidimineraalien raudan (Graham et al. 2004, Schuessler et al. 2007) ja rikin (Bachinski 1969, Schwarcz 1973) isotooppikoostumus riippuu sulfidiseurueen moodista, analysoidut isotooppikoostumukset muodostavat kirjavan, vain suuntaa antavan vertailukelpoisen aineiston.

9. JOHTOPÄÄTÖKSET

Kolme tehtyä U-Pb-ikänmäärittystä tarkentavat Itä-Lapin arkeisen alueen geokronologiaa, mutta viestittävät samalla alueen ikäsuhteiden ja alueella vaikuttaneiden prosessien olevan vielä heikosti tunnettuja. Alueelta ei ole olemassa kattavaa ikänmäärittysaineistoa, huonojen paljastumisolojen sekä voimakkaan metamorfoosin vuoksi – metamorfoosi on tuhonnut alueen primäärirakenteet sekä primäärin mineraalikoostumuksen. Uusien U-Pb-ikänmäärittysten pohjalta Pultoselän granitoidin ikä on 2795 ± 6 Ma, vahvistaen myös alueelta aiemmin tehtyjen samanikäisten, mutta analyysiepätarkkuuden puitteissa kyseenalaisiksi jääneiden ikänmäärittysten tulokset. Kontioselän pegmatiitin maksimi-ikä on 1766 ± 36 Ma. Analyysitulosten osittain selittämättömän hajonnan takia Kontioselän pegmatiitin ikää, ja näin ollen Kontioselän ultramafisen kompleksin ikää ei kuitenkaan varauksetta pystytä määrittämään. Jänesselän aiemmissa julkaisuissa arkeiseksi todetun muodostuman gabrosta tehty U-Pb-ikänmäärittys liittyy gabron laajasti Fennoskandiassa tunnettuun 2,4–2,5 Ga mafiseen magmatismiin. Jänesselän ikätulos vahvistaa käsitystä tutkimusalueen paleoproterotsooisten intrusioiden esiintymisen heikosta

tuntemuksesta. Tehtyjen iänmäärytyksien tuloksissa näkyy selvästi alueen monivaiheinen deformaatiohistoria. Näistä selkeimpänä nähdään kaikille näytteille yhteinen svekofennisen orogenian aikainen, noin 1,8 Ga ikäinen metamorfinen tapahtuma, joka tunnetaan muistakin alueen muodostumista. Svekofennisen orogenian aikaiseen muuttumiseen liittyy aiempaa laajempaa sulamista – tästä osoituksena Kontioselän pegmatiitti (1766 ± 36 Ma). Analysoiduista näytteistä vanhimman, Pultoselän granitoidin (2795 ± 6 Ma ja 2702 ± 5 Ma) analyytitulokset viittaavat mahdollisesti alueella jo ennen Svekofennistä orogeniaa vaikuttaneeseen metamorfiseen tapahtumaan noin 2,65–2,6 Ga sitten. Nuorin, Kontioselältä analysoitu näyte ja Jänesselän näyte taas viittaavat kaledonisen orogenian metamorfisen vaikutuksen yltäneen merkittävästi Itä-Lapin arkeiselle alueelle.

Tutkimusalueelta analysoitujen sulfidien $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot vaihtelevat välillä $-4,65$ – $0,29\%$, $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot välillä $-0,21$ – $1,44\%$ ja $\delta^{34}\text{S}$ - arvot välillä $-1,38$ – $11,77\%$. Puhtaasti magmaattisten sulfidien isotooppiarvot ovat huomattavasti homogeenisempiä ja asettuvat lähelle magmaattisia arvoja. Magmaattisten sulfidien $\delta^{65}\text{Cu}$ -keskiarvo ($n = 7$, 2σ) on $-0,99 \pm 0,21\%$, $\delta^{56}\text{Fe}$ -keskiarvo $0,16 \pm 0,23\%$ ja $\delta^{34}\text{S}$ -keskiarvo $2,08 \pm 0,3\%$. Tutkimustulosten pohjalta on selvää, että komatiittien sulfidien stabiilit isotoopit fraktioituvat merkittävästi geokemiallisissa prosesseissa. Fraktioitumisen suunta ja suuruus riippuu merkittävästi sulfidin kehityskaaren aikana vaikuttaneista prosesseista. Sekundäärisissä prosesseissa muuttuneilla sulfideilla on selvä, magmaattisista sulfideista eroava fraktioitunut isotooppikoostumus, jota voidaan käyttää hyödyksi arvioitaessa sulfidin alkuperää. Kaikki tutkitut stabiilit isotoopit eivät kuitenkaan käyttäydy identtisesti, vaan rekisteröivät eri tapahtumia. Maanpinnan oloissa tapahtunut rapautuminen ei näy selvästi raudan eikä rikin isotooppikoostumuksissa, mutta vastaavat $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot ovat huomattavasti muita analysoituja koostumuksia negatiivisempia (keskiarvo $-2,74\%$). Kuparin fraktioituminen maanpinnan olosuhteissa on oletettua merkittävämpää, minkä lisäksi sulfidinäytteiden $\delta^{65}\text{Cu}$ - ja $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvojen todettiin korreloivan $\delta^{34}\text{S}$ -arvojen kanssa. Hydrotermiset tapahtumat ovat tätä vastoin tallentuneet raudan ja rikin isotooppisignaaleihin. Hydrotermisesti muuttuneiden juonien sulfideissa raudan $\delta^{56}\text{Fe}$ -arvot ovat $1,63$ – $2,09\%$ ja $\delta^{34}\text{S}$ -arvot $4,7$ – $11,77\%$, edustaen huomattavasti muita raskaampia isotooppikoostumuksia. Hydrotermisissä sulfideissa $\delta^{65}\text{Cu}$ -arvot jäävät magmaattisten sulfidien tasolle. Kupari ei näytä merkittävästi fraktioituvan magmaattisissa prosesseissa eri sulfidifaasien välillä, toisin

kuin rikki ja rauta. Tämän pohjalta sekalaiset sulfidifaasit sopivat kuparin isotooppiarvojen määrittämiseen ja vertailuun, mutta raudalla ja rikillä vertailukelpoisiin isotooppianalyysihin vaaditaan puhtaita, vain yhtä mineraalia sisältäviä sulfidinäytteitä. Kaiken kaikkiaan magmaattisten sulfidimuodostumien syntymiseen vaikuttavien prosessien täsmällisen tulkinnan tekemiseksi tarvitaan puhtaita yksittäisiä magmaattisia sulfidimineraaleja. Yksittäisten stabiilien isotooppien analyysit voivat tarjota toimivan työkalun eri muodostumisympäristöissä syntyneiden sulfidien erottamiseen, jos tiedetään minkä isotoopin käyttäytymistä milloinkin tarkastella. Puhtaasti magmaattisissa ympäristöissä muodostuneiden sulfidien yksittäisten isotooppikoostumusten pohjalta on kuitenkin vaikea tehdä päätelmiä muodostuman synnystä tai malmipotentiaalista. Yhdistetyt sulfidien isotooppianalyysit voivat tässä suhteessa tarjota ratkaisun. Malmipotentiaalin arviointi yhdistetyn isotooppianalytiikan avulla pohjautuu pitkälti muodostuman sisäisen dynamiikan mallintamiseen, ja toimii näin parhaiten, kun muodostuman sisältä on olemassa kattava isotooppiaineisto.

10. KIITOKSET

Kiitos kaikille Helsingin yliopiston ja Geologian tutkimuskeskuksen työntekijöille, jotka mahdollistivat HY:n ja GTK:n koulutusyhteistyöhankkeen ”*Modeling of Ni-(Cu-PGE)-bearing mineral systems; the origin, exploration potential, and metallogeny of ultramafic volcanic suites of eastern Lapland*”, minkä puitteissa pro gradu -työni valmistui.

Suuret kiitokset Geologian tutkimuskeskuksen isotooppilaboratorion henkilökunnalle näytteenkäsittely- ja analyysituesta. Erityiskiitokset korvaamattomasta avusta ja opastuksesta laboratoriotöissä Leena Järvinen ja Yann Lahaye.

Kiitos Tapani Rämö gradutyöni ohjaamisesta ja suuresta luottamuksesta projektin eri vaiheissa. Kiitos Aku Heinonen asiantuntevasta opastuksesta ja arvokkaista neuvoista.

Sydämellisimmät kiitokset osoitan opiskelutovereilleni Pieti Haapalalle ja Henri Höytiälle – Kiitos ikimuistoisista kenttäkesistä ja aina yliopistolla odottaneista lämpimistä vastaanotoista.

11. VIITELUETTELO

- Andersen, T., Griffin, W. L., Jackson, S. E., Knudsen, T. L., ja Pearson, N. J. 2004. Mid-Proterozoic magmatic arc evolution at the southwest margin of the Baltic Shield. *Lithos*, 73, 289–318. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2003.12.011>
- Arndt, N., Leshner, M., ja Barnes, S. 2008. *Komatiite*. Cambridge University Press, New York, 167 s.
- Asael, D., Matthews, A., Bar-Matthews, M., ja Halicz, L. 2007. Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization Timna Valley, Israel. *Chemical Geology*, 243, 238–254. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.06.007>
- Ault, W. U., ja Jensen, M. L. 1963. Summary of sulfur isotope standards. In: *Biogeochemistry of Sulfur Isotopes*. In National Science Foundation Symposium Proceeding, Yale University, 16–29.
- Bachinski, D. J. 1969. Bond strength and sulfur isotopic fractionation in coexisting sulfides. *Economic Geology*, 64, 56–65. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.64.1.56>
- Bak, F., ja Pfennig, N. 1987. Chemolithotrophic growth of *Desulfovibrio sulfodismutans* sp. nov. by disproportionation of inorganic sulfur compounds. *Arch Microbiol*, 147, 184–189. <https://doi.org/10.1007/BF00415282>
- Beard, B. L., ja Johnson, C. M. 2004. Inter-mineral Fe isotope variations in mantle-derived rocks and implications for the Fe geochemical cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 4727–4743. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.04.023>
- Bekker, A., Barley, M. E., Fiorentini, M. L., Rouxel, O. J., Rumble, D., ja Beresford, S. W. 2009. Atmospheric Sulfur in Archean Komatiite-Hosted Nickel Deposits. *Science*, 326, 1086–1089. <https://doi.org/10.1126/science.1177742>
- Belousova, E. A., Griffin, W. L., ja O'Reilly, S. Y. 2006. Zircon crystal morphology, trace element signatures and Hf isotope composition as a tool for oetrogenetic modelling: Examples from Eastern Australian granitoids. *Journal of Petrology*, 47, 329–353. <https://doi.org/10.1093/petrology/egi077>
- Bigeleisen, J. 1965. Chemistry of Isotopes. *Science*, 147, 463–471.
- Bigeleisen, J., ja Wolfsberg, M. 1958. Theoretical and experimental aspects of isotope effects in chemical kinetics. *Advances in Chemical Physics*, 1, 15–76.
- Bilenker, L. D., Weis, D., Scoates, J. S., ja Perry, E. 2018. The application of stable Fe isotopes to magmatic sulfide systems: Constraints on the Fe isotope composition of magmatic pyrrhotite. *Economic Geology*, 113, 1181–1192. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4586>
- Bogdanova, S. V., ja Bibikova, E. V. 1993. The “Saamian” of the Belomorian Mobile Belt: new geochronological constraints. *Precambrian Research*, 64, 131–152. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(93\)90072-A](https://doi.org/10.1016/0301-9268(93)90072-A)
- Brownscombe, W., Ihlenfeld, C., Coppard, J., Hartshorne, C., Klatt, S., Siikaluoma, J. K., ja Herrington, R. J. 2015. The Sakatti Cu-Ni-PGE Sulfide Deposit in Northern Finland. *Teoksessa: Maier, W. D., Lahtinen, R. ja O'Brien, H. Mineral Deposits of Finland*. Elsevier Inc., Amsterdam, 211–252. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410438-9.00009-1>
- Busigny, V., Marin-Carbonne, J., Muller, E., Cartigny, P., Rollion-Bard, C., Assayag, N., ja Philippot, P. 2017. Iron and sulfur isotope constraints on redox conditions associated with the 3.2 Ga barite deposits of the Mapepe Formation Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 210, 247–266. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.05.002>
- Campbell, I. H., Griffiths, R. W., ja Hill, R. I. 1989. Melting in a Archean mantle plume: heads it's basalts, tail it's komatiites. *Nature*, 339, 697–698.
- Campbell, I. H., ja Naldrett, A. J. 1979. The Influence of Silicate: Sulfide Ratios on the Geochemistry of Magmatic Sulfides. *Economic Geology*, 74, 1503–1506.
- Canfield, D. E., ja Teske, A. 1996. Late proterozoic rise in atmospheric oxygen concentration inferred from phylogenetic and sulphur-isotope studies. *Nature*, 382, 127–132. <https://doi.org/10.1038/382127a0>
- Chakoumakos, B. C., Murakami, T., Lumpkin, G. R., ja Ewing, R. C. 1987. Alpha-decay-induced

- fracturing in zircon: The transition from the crystalline to the metamict state. *Science*, 236, 1556–1559. <https://doi.org/10.1126/science.236.4808.1556>
- Chaussidon, M., Albarede, F., ja Sheppard, S. M. F. 1989. Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulfide inclusions. *Earth Planetary Science Letter*, 92, 144–156. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(89\)90042-3](https://doi.org/10.1016/0012-821x(89)90042-3)
- Chen, L. M., Song, X. Y., Zhu, X. K., Zhang, X. Q., Yu, S. Y., ja Yi, J. N. 2014. Iron isotope fractionation during crystallization and sub-solidus re-equilibration: Constraints from the Baima mafic layered intrusion, SW China. *Chemical Geology*, 380, 97–109. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.04.020>
- Clayton, R. N. 1981. Isotopic thermometry. In Newton RC, Navrotsky A., Wood PJ ed *The thermodynamics of minerals and melts*, 85–109. Springer-Verlag, Berlin.
- Clayton, R. N., Grossman, L., ja Mayeda, T. K. 1973. A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites. *Science*, 182, 485–488. <https://doi.org/10.1126/science.182.4111.485>
- Criss, R. E. 1999. *Principles of stable isotope distribution*. Oxford University Press, New York.
- Dauphas, N., Craddock, P. R., Asimow, P. D., Bennett, V. C., Nutman, A. P., ja Ohnenstetter, D. 2009. Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to Present. *Earth and Planetary Science Letters*, 288, 255–267. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.09.029>
- Dauphas, N., Roskosz, M., Alp, E. E., Neuville, D. R., Hu, M. Y., Sio, C. K., ... Cordier, C. 2014. Magma redox and structural controls on iron isotope variations in Earth's mantle and crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 398, 127–140. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.04.033>
- Dauphas, N., Teng, F. Z., ja Arndt, N. T. 2010. Magnesium and iron isotopes in 2.7 Ga Alexo komatiites: Mantle signatures, no evidence for Soret diffusion, and identification of diffusive transport in zoned olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 3274–3291. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.031>
- Ding, T., Valkiers, S., Kipphardt, H., De Bièvre, P., Taylor, P. D. P., Gonfiantini, R., ja Krouse, R. 2001. Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 65, 2433–2437. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00611-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00611-1)
- Drake, H., Tullborg, E. L., Whitehouse, M., Sandberg, B., Blomfeldt, T., ja Åström, M. E. 2015. Extreme fractionation and micro-scale variation of sulphur isotopes during bacterial sulphate reduction in deep groundwater systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 161, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.04.014>
- Eldridge, D. L., ja Farquhar, J. 2018. Rates and multiple sulfur isotope fractionations associated with the oxidation of sulfide by oxygen in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 237, 240–260. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.06.030>
- Ewing, R. C., Haaker, R. F., ja Werner, L. 1982. Leachability of zircon as a function of alpha dose. *Scientific basis for nuclear waste management*, volume 11, 389–397.
- Farquhar, J., ja Wing, B. A. 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 213, 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00296-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00296-6)
- Fernandez, A., ja Borrok, D. M. 2009. Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. *Chemical Geology*, 264, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.024>
- Fiorentini, M., Beresford, S., Barley, M., Duuring, P., Bekker, A., Rosengren, N., ... Hronsky, J. 2012. District to camp controls on the genesis of komatiite-hosted nickel sulfide deposits, agnew-wiluna greenstone belt, western australia: Insights from the multiple sulfur isotopes. *Economic Geology*, 107, 781–796. <https://doi.org/10.2113/econgeo.107.5.781>
- Fleet, M. E. 1972. A note on the oxidation state of iron in cubanite. *Canadian Mineralogist*, 11, 901–902.
- Foden, J., Sossi, P. A., ja Wawryk, C. M. 2015. Fe isotopes and the contrasting petrogenesis of A-, I- and S-type granite. *Lithos*, 212–215, 32–44. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.10.015>
- Fry, B., Ruf, W., Gest, H., ja Hayes, J. M. 1988. Sulfur isotope effects associated with oxidation

- of sulfide by O_2 in aqueous solution. *Chemical Geology Isotope Geoscience Section*, 73, 205–210. <https://doi.org/10.1016/0168-96228890001-2>
- Gaál, G., ja Gorbatshev, R. 1987. An Outline of the Precambrian Evolution of the Baltic Shield. *Precambrian Research*, 35, 15–52.
- Gagnevin, D., Daly, J. S., ja Kronz, A. 2010. Zircon texture and chemical composition as a guide to magmatic processes and mixing in a granitic environment and coeval volcanic system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 159, 579–596. <https://doi.org/10.1007/s00410-009-0443-0>
- Garlick, G. D. 1966. Oxygen isotope fractionation in igneous rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 1, 361–368.
- Goh, S. W., Buckley, A. N., Lamb, R. N., Rosenberg, R. A., ja Moran, D. 2006. The oxidation states of copper and iron in mineral sulfides, and the oxides formed on initial exposure of chalcopyrite and bornite to air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2210–2228. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.02.007>
- Graham, S., Pearson, N., Jackson, S., Griffin, W., ja O'Reilly, S. Y. 2004. Tracing Cu and Fe from source to porphyry: In situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit. *Chemical Geology*, 207, 147–169. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.02.009>
- Gramlich, J. W., Machlan, L. A., Barnes, I. L., ja Paulsen, P. J. 1989. Absolute isotopic abundance ratios and the atomic weight of a reference sample of nickel. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 94, 347–356. <https://doi.org/10.6028/jres.079A.028>
- Grauert, B., Seitz, M. G., ja Soptrajanova, G. 1974. Uranium and Lead Gain of Detrital Zircon studied by isotopi analyses and fission-track mapping. *Earth and Planetary Science Letters*, 21, 389–399.
- Habicht, K. S., ja Canfield, D. E. 2001. composition of sulfide in marine sediments Isotope fractionation by sulfate-reducing natural populations and the isotopic composition of sulfide in marine sediments. *Society*, 29, 555. <https://doi.org/10.1130/0091-76132001029<0555:IFBSRN>2.0.CO;2>
- Habicht, K. S., Canfield, D. E., ja Rethmeier, J. 1998. Sulfur isotope fractionation during bacterial reduction and disproportionation of thiosulfate and sulfite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 2585–2595. <https://doi.org/10.1016/S0016-70379800167-7>
- Halkoaho, T. A. A., Kilpeläinen, T., Lepistö, S., Liimatainen, J., Lyons, K., Tulenheimo, T., ... ed. Papunen, H. 2003. Savukosken Tulppion alueen kartoitukset kesällä 1997: Technical report, Pilot project for nickel ore deposits, Task 1.2 Mineralogy nad modelling of Ni sulfide deposits in komatiitic/picritic extrusives. Turun yliopisto, geologian laitos, 15 s.
- Heikura, P., Sarapää, O., Törmänen, T., Iljina, M., Salmirinne, H., Sarala, P., ja Tutkimuskeskus, G. 2011. Tutkimustyöselostus Savukosken kunnassa Ketunkangas 1 vuosina 2006-2009 suoritetuista nikkeli- , PGE- ja kultatutkimuksista. Geologian tutkimuskeskus, valtausraportti M06/4721/2009/67 28.02.2011, 58 s.
- Heikura, P., Törmänen, T., Iljina, M., ja Salmirinne, H. 2010. Tutkimustyöselostus Savukosken kunnassa valtausalueilla Tulppionkariste 1-5 kaivosrekisterinumerot 8246/1-5 suoritetuista nikkeli- ja PGE-malmitutkimuksista vuosina 2005-2008. Geologian tutkimuskeskus, valtausraportti M06/4723/2009/68 15.2.2010, 50 s.
- Heimann, A., Beard, B. L., ja Johnson, C. M. 2008. The role of volatile exsolution and sub-solidus fluid/rock interactions in producing high $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ratios in siliceous igneous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 4379–4396. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.06.009>
- Heinonen, A., Mänttari, I., Rämö, O. T., Andersen, T., ja Larjamo, K. 2016. A priori evidence for zircon antecryst entrainment in megacrystic proterozoic granites. *Geology*, 44, 227–230. <https://doi.org/10.1130/G37696.1>
- Hiebert, R. S., ja Bekker, A. 2010. Multiple Sulfur Isotopes : A New Tool for Identification of Sulfur Source in Magmatic Sulfide Deposits. Ontario Geological Survey, Miscellaneous Release-Data 269, 11th International Platinum Symposium, January 2015, 33–36.
- Hiebert, R. S., Bekker, A., Houlé, M. G., Wing, B. A., ja Rouxel, O. J. 2016. Tracing sources of crustal contamination using multiple S and Fe isotopes in the Hart komatiite-associated Ni–

- Cu–PGE sulfide deposit, Abitibi greenstone belt, Ontario, Canada. *Mineralium Deposita*, 51, 919–935. <https://doi.org/10.1007/s00126-016-0644-1>
- Hiebert, R. S., Bekker, A., Wing, B. A., ja Rouxel, O. J. 2013. The role of paragneiss assimilation in the origin of the Voisey's Bay Ni-Cu sulfide deposit, Labrador: Multiple S and Fe isotope evidence. *Economic Geology*, 108, 1459–1469. <https://doi.org/10.2113/econgeo.108.6.1459>
- Hoefs, J. 2009. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer Berlin Heidelberg, 285 s. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Hofmann, A., Bekker, A., Dirks, P., Gueguen, B., Rumble, D., ja Rouxel, O. J. 2014. Comparing orthomagmatic and hydrothermal mineralization models for komatiite-hosted nickel deposits in Zimbabwe using multiple-sulfur, iron, and nickel isotope data. *Mineralium Deposita*, 49, 75–100. <https://doi.org/10.1007/s00126-013-0476-1>
- Holland, H. D., ja Gottfried, D. 1955. The effect of nuclear radiation on the structure of zircon. *Acta Crystallographica*, 8, 291–300. <https://doi.org/10.1107/S0365110X55000947>
- Holmes, F. R. S. 1954. The oldest dated minerals of the rhodesian shield. *Nature*, 173 s.
- Huang, F., Chakraborty, P., Lundstrom, C. C., Holmden, C., Glessner, J. J. G., Kieffer, S. W., ja Lesher, C. E. 2010. Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion. *Nature*, 464, 396–400. <https://doi.org/10.1038/nature08840>
- Huang, J., Huang, F., Wang, Z., Zhang, X., ja Yu, H. 2017. Copper isotope fractionation during partial melting and melt percolation in the upper mantle: Evidence from massif peridotites in Ivrea-Verbano Zone, Italian Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 211, 48–63. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.05.007>
- Huhma, H., Hanski, E., Kontinen, A., Vuollo, J., ja Lahaye, Y. 2018. Sm–Nd and U–Pb isotope geochemistry of the Palaeoproterozoic mafic magmatism in eastern and northern Finland. *Geological Survey of Finland, Bulletin*, 405, 150 s.
- Huhma, H., Mänttari, I., Peltonen, P., Kontinen, A., Halkoaho, T., Hanski, E., ... Whitehouse, M. 2012. The Age of the Archean Greenstone Belts in Finland. *Julkaisussa Hölttä P. ed. The Archean of the Karelia Province in Finland. Geological Survey of Finland, Special Paper*, 54, 74–175.
- Jackson, S. E., Pearson, N. J., Griffin, W. L., ja Belousova, E. A. 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology. *Chemical Geology*, 211, 47–69. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.017>
- Jaffey, A. H., Flynn, K. F., Glendenin, L. E., Bentley, W. C., ja Essling, A. M. 1971. Precision measurement of half-lives and specific activities of U235 and U238. *Physical Review C*, 4, 1889–1906. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.4.1889>
- Janssen, P. H., Schuhmann, A., Bak, F., ja Liesack, W. 1996. Disproportionation of inorganic sulfur compounds by the sulfate-reducing bacterium *Desulfocapsa thiozymogenes* gen. nov., sp. nov. *Archives of Microbiology*, 166, 184–192. <https://doi.org/10.1007/s002030050374>
- Jiang, H., Han, J., Chen, H., Zheng, Y., Zhang, W., Lu, W., ... Tan, Z. 2018. Hydrothermal alteration, fluid inclusions and stable isotope characteristics of the Shaquanzi Fe–Cu deposit, Eastern Tianshan: Implications for deposit type and metallogenesis. *Ore Geology Reviews*, 100, 385–400. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.025>
- Jørgensen, B. B. 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed - The role of sulphate reduction. *Nature*, 296, 643–645. <https://doi.org/10.1038/296643a0>
- Juopperi, H. 1994. Arkeainen kallioperä Itä-Lapissa. *Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusseloste K/21.42/94/9*, 17s.
- Juopperi, H., ja Vaasjoki, M. 2001. U–Pb mineral age determinations from Archean rocks in eastern Lapland. *Julkaisussa Vaasjoki M. ed. Radiometric age determinations from Finnish Lapland and their bearing on the timing of Precambrian volcano-sedimentary sequences. Geological survey of Finland, Special paper* 33, 209–228.
- Kaplan, I. R., ja Hulston, J. R. 1966. The isotopic abundance and content of sulfur in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30, 479–496. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(66\)90059-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(66)90059-7)
- Kauniskangas, E. 1987. Savukosken koillisosan arkeisten liuskeiden petrografia ja geokemia. Arkeisten alueiden malmiprojekti, raportti 2, Oulun Yliopisto, 87 s. <https://doi.org/10.1590/S1516-18462008000300012>

- Keays, R. R., ja Lightfoot, P. C. 2010. Crustal sulfur is required to form magmatic Ni-Cu sulfide deposits: Evidence from chalcophile element signatures of Siberian and Deccan Trap basalts. *Mineralium Deposita*, 45, 241–257. <https://doi.org/10.1007/s00126-009-0271-1>
- Konnunaho, J., Halkoaho, T., Hanski, E., ja Törmänen, T. 2015. Komatiite-Hosted Ni-Cu-PGE Deposits in Finland. Teoksessa: Maier, W. D., Lahtinen, R. ja O'Brien, H. *Mineral Deposits of Finland*. Elsevier Inc., Amsterdam, 93–131. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410438-9.00004-2>
- Konnunaho, J., Hanski, E., Wing, B., Bekker, A., Lukkari, S., ja Halkoaho, T. 2016. The Hietaharju PGE-enriched komatiite-hosted sulfide deposit in the Archean Suomussalmi greenstone belt, eastern Finland. *Ore Geology Reviews*, 72, 641–658. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.08.022>
- Konnunaho, J. P., Hanski, E. J., Bekker, A., Halkoaho, T. A. A., Hiebert, R. S., ja Wing, B. A. 2013. The Archean komatiite-hosted, PGE-bearing Ni-Cu sulfide deposit at Vaara, eastern Finland: Evidence for assimilation of external sulfur and post-depositional desulfurization. *Mineralium Deposita*, 48, 967–989. <https://doi.org/10.1007/s00126-013-0469-0>
- Köster, H. M. 1973. Die bestimmung von kupferII, eisenIII und zinkII mittels atomabsorption bei der chemischen gesteinsanalyse nach abtrennung der lösungspartner am Cl-beladenen anionenaustauscher Dowex 1=8 oder Amberlite CG400-1. *Neues Jahrbuch Für Mineralogie - Abhandlungen*, 119, 145–154.
- Lahti, I., Salmirinne, H., Törmänen, T., ja Iljina, M. 2007. Värriöjoen ultramafisen intruusion geofysikaaliset tutkimukset vuosina 2002–2006. *Geologian tutkimuskeskus, Q-raporttisarja Q19/4712/2007/77* 21.12.2007, 34 s.
- Lahtinen, J. 2003. Tutkimustyöselostus Tuntsa arkeaisella vihreäkivikvyöhykkeellä valtauksilla “Kuttusojat 1–3” suoritetuista malmitutkimuksista. Outokumpu Mining Oy, tutkimustyöselostus 080/4721/jjl/03, 6 s.
- Larsen, E. S., Keevil, N. B., ja Harrison, H. C. 1952. Method for determining the age of igneous rocks using the accessory minerals. *Bulletin of the Geological Society of America*, 63, 1046–1052. <https://doi.org/10.1075/pbns.241.17hop>
- Larson, P. B., Maher, K., Ramos, F. C., Chang, Z., Gaspar, M., ja Meinert, L. D. 2003. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. *Chemical Geology*, 201, 337–350. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.08.006>
- Le Maitre, R. W. 2002. *Igneous Rocks. A classification and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks*, 2nd ed. xvi. Cambridge, New York, Melbourne, 236 s.
- Lee, C.-T. A., Luffi, P., Chin, E. J., Bouchet, R., Dasgupta, R., Morton, D. M., ... Jin, D. 2012. Copper Systematics in Arc Magmas and Implications for Crust-Mantle Differentiation. *Science*, 336, 64–68.
- Leshner, C. M., ja Groves, D. I. 1986. Controls on the Formation of Komatiite-Associated Nickel-Copper Sulfide Deposits. Teoksessa: Friedrich, G. H., Genkin, A. D., Naldrett, A. J., Ridge J. D., Sillitoe, R. H. ja Vokes, F. M. *Geology and Metallogeny of Copper deposits*. Springer Berlin Heidelberg, 151–170.
- Li, C., Maier, W. D., ja De Waal, S. A. 2001. Magmatic Ni-Cu versus PGE deposits: Contrasting genetic controls and exploration implications. *South African Journal of Geology*, 104, 309–318. <https://doi.org/10.2113/104.4.309>
- Li, C., Ripley, E. M., ja Naldrett, A. J. 2003. Compositional variations of olivine and sulfur isotopes in the Noril'sk and Talnakh intrusions, Siberia: Implications for ore-forming processes in dynamic magma conduits. *Economic Geology*, 98, 69–86. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.1.69>
- Li, W., Jackson, S. E., Pearson, N. J., Alard, O., ja Chappell, B. W. 2009. The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia. *Chemical Geology*, 258, 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.047>
- Liu, S. A., Huang, J., Liu, J., Wörner, G., Yang, W., Tang, Y. J., ... Li, S. 2015. Copper isotopic composition of the silicate Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 427, 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.06.061>
- Luck, J. M., B., O. D., Barrat, J. A., ja Albarède, F. 2003. Coupled ^{63}Cu and ^{16}O excesses in

- chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 143–151. <https://doi.org/10.1016/S0016-70370201038-4>
- Luck, J. M., Othman, D. Ben, ja Albarède, F. 2005. Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: Early solar nebula reservoirs and parent-body processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 5351–5363. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.018>
- Ludwig, K. R. 2003. Isoplot/Ex 3. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, Special Publication No. 4.
- Lundstrom, C. 2009. Hypothesis for the origin of convergent margin granitoids and Earth's continental crust by thermal migration zone refining. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 5709–5729. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.06.020>
- Maher, K. C., Jackson, S., ja Mountain, B. 2011. Experimental evaluation of the fluid-mineral fractionation of Cu isotopes at 250deg;C and 300°C. *Chemical Geology*, 286, 229–239. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.05.008>
- Maillard, A. 1936. Sur la teneur en deuterium des hydrocarbures légers de pétroles d'origines diverses. *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences*, 203, 804–806.
- Malitch, K. N., Latypov, R. M., Badanina, I. Y., ja Sluzhenikin, S. F. 2014. Insights into ore genesis of Ni-Cu-PGE sulfide deposits of the Noril'sk Province Russia: Evidence from copper and sulfur isotopes. *Lithos*, 204, 172–187. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.05.014>
- Mandeville, C. W., Webster, J. D., Tappen, C., Taylor, B. E., Timbal, A., Sasaki, A., ... Bacon, C. R. 2009. Stable isotope and petrologic evidence for open-system degassing during the climactic and pre-climactic eruptions of Mt. Mazama, Crater Lake, Oregon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 2978–3012. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.019>
- Maréchal, C. N., Télouk, P., ja Albarède, F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156, 251–273. <https://doi.org/10.1016/S0009-25419800191-0>
- Markl, G., Lahaye, Y., ja Schwinn, G. 2006. Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4215–4228. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1369>
- Mason, T. F. D., Weiss, D. J., Horstwood, M., Parrish, R. R., Russell, S. S., ja Coles, B. J. 2004. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 1 . Spectral interferences and their correction. *The Royal Society of Chemistry*, 19, 209–217. <https://doi.org/10.1039/B306958C>
- Mathur, R., Titley, S., Barra, F., Brantley, S., Wilson, M., Phillips, A., ... Hart, G. 2009. Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 102, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.09.004>
- Melander, L. 1960. Isotope effects on reaction rates. Roland Press, New Yorks, 181 s.
- Mercier-Langevin, P., Houlé, M. G., Dubé, B., Monecke, T., Hannington, M. D., Gibson, H. L., ja Goutier, J. 2012. A special issue on Archean magmatism, volcanism, and ore deposits: Part 1. Komatiite-associated Ni-Cu-PGE sulfide and greenstone-hosted AU deposits. *Economic Geology*, 107, 745–753. <https://doi.org/10.2113/econgeo.107.5.745>
- Meriläinen, K. 1976. The granulite complex and adjacent rocks in Lapland, northern Finland. Geological Survey of Finland, Bulletin Vol. 281. 129 s.
- Mikkola, E. 1941. Suomen geologinen yleiskartta, Lehdet B7-C7-D7, Muonio-Sodankylä-Tuntsajoki, Kivilajikartan selitys. Suomen geologinen toimikunta. Helsinki, 286 s.
- Moynier, F., Vance, D., Fujii, T., ja Savage, P. 2017. The Isotope Geochemistry of Zinc and Copper. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82, 543–600. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.13>
- Mutanen, T., ja Huhma, H. 2001. U-Pb geochronology of the Koitelainen, Akanvaara and Keivitsa layered intrusions and related rocks. *Special Paper of the Geological Survey of Finland*, 33, 229–246.
- Naldrett, A. J. 2004. Magmatic sulfide deposits: geology, geochemistry and exploration. Springer Berlin Heidelberg, 728 s.
- Naldrett, A. J. 2010. Secular variation of magmatic sulfide deposits and their source magmas. *Economic Geology*, 105, 669–688. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.669>
- Naldrett, A. J. 2011. Fundamentals of magmatic sulfide deposits. *Reviews in Economic Geology*,

- 17, 1–50.
- Nicolaysen, L. 1957. Solid diffusion in radioactive minerals and the measurement of absolute age. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 11, 41–59.
- Nier, A. O., ja Gulbransen, E. A. 1939. A variation in the relative abundance of the carbon isotopes. *American Chemical Society*, 61, 967–998.
- Nironen, M., Luukas, J., Kousa, J., Vuollo, J., Holtta, P., ja Heilimo, E. 2017. Bedrock of Finland at the scale 1:1 000 000 – Major stratigraphic units, metamorphism and tectonic evolution. *Special Paper of the Geological Survey of Finland*, 60, 126 s.
- O’Neil, J. R. 1986. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. *Rev Mineral* 16:1–40. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 16, 1–40.
- Ohmoto, H., ja Lasaga, A. C. 1982. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1727–1745. <https://doi.org/10.1016/0016-70378290113-2>
- Papunen, H., Idman, H., Ilvonen, E., Neuvonen, K.J., Pihlaja, P., Talvitie, J. 1977. Lapin ultramafiiteista. *Geologian tutkimuslaitos, Tutkimusraportti No. 23*, 87 s.
- Paris, G., Sessions, A. L., Subhas, A. V., ja Adkins, J. F. 2013. MC-ICP-MS measurement of $\delta^{34}\text{S}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ in small amounts of dissolved sulfate. *Chemical Geology*, 345, 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.022>
- Park, C., Song, Y., Chung, D., Kang, I. M., Khulganakhuu, C., ja Yi, K. 2016. Recrystallization and hydrothermal growth of high U–Th zircon in the Weondong deposit, Korea: Record of post-magmatic alteration. *Lithos*, 260, 268–285. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.05.026>
- Pekala, M., Asael, D., Butler, I. B., Matthews, A., ja Rickard, D. 2011. Experimental study of Cu isotope fractionation during the reaction of aqueous CuII with FeII sulphides at temperatures between 40 and 200°C. *Chemical Geology*, 289, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.07.004>
- Peltoniemi, H. 1984. Savukosken koillisosan proterotsooiset kivet. *Arkeeisten alueiden malmiprojekti, Oulun Yliopisto, raportti 17*, 52 s.
- Penniston-Dorland, S. C., Mathez, E. A., Wing, B. A., Farquhar, J., ja Kinnaird, J. A. 2012. Multiple sulfur isotope evidence for surface-derived sulfur in the Bushveld Complex. *Earth and Planetary Science Letters*, 337–338, 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.05.013>
- Penniston-Dorland, S. C., Wing, B. A., Nex, P. A. M., Kinnaird, J. A., Farquhar, J., Brown, M., ja Sharman, E. R. 2008. Multiple sulfur isotopes reveal a magmatic origin for the Platreef platinum group element deposit, Bushveld Complex, South Africa. *Geology*, 36, 979–982. <https://doi.org/10.1130/G25098A.1>
- Peters, B. 1959. Cosmic-ray produced radioactive isotopes as tracers for studying large-scale atmospheric circulation. *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, 13, 351–370. <https://doi.org/10.1016/0021-91695990124-2>
- Peucat, J. J., Tisserant, D., Caby, R., ja Clauer, N. 1985. Resistance of zircons to U–Pb resetting in a prograde metamorphic sequence of Caledonian age in East Greenland. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22, 330–338. <https://doi.org/10.1139/e85-033>
- Piirainen, T. 1985. Arkeeisten alueiden malmiprojektin loppuraportti. *Raportti no 28*, 183 s. <https://doi.org/10.1590/S1516-18462008000300012>
- Poitrasson, F., ja Freydier, R. 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 222, 132–147. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.07.005>
- Rasanen, J., ja Huhma, H. 2001. U–Pb Datings in the Sodankyla Area, Central Finnish Lapland. *Geological Survey of Finland, Special Paper*, 33, 153–188.
- Rasilainen, K., Eilu, P., Halkoaho, T., Heino, T., Huovinen, I., Iljina, M., ... Västi, K. 2017. Assessment of undiscovered metal resources in Finland. *Ore Geology Reviews*, 86, 896–923. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.031>
- Richet, P., Bottinga, Y., ja Javoy, M. 1977. A review of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, Oxygen, Sulphur, and Chlorine Stable Isotope Fractionation Among Gaseous Molecules. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 5, 65–110. <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.05.050177.000433>
- Ripley, E. M., Brophy, J. G., ja Li, C. 2002. Copper solubility in a basaltic melt and sulfide

- liquid/silicate melt partition coefficients of Cu and Fe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2791–2800. <https://doi.org/10.1016/S0016-70370200872-4>
- Ripley, E. M., Dong, S., Li, C., ja Wasylenki, L. E. 2015. Cu isotope variations between conduit and sheet-style Ni-Cu-PGE sulfide mineralization in the Midcontinent Rift System, North America. *Chemical Geology*, 414, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.007>
- Ripley, E. M., ja Li, C. 2003. Sulfur isotope exchange and metal enrichment in the formation of magmatic Cu-Ni-PGE deposits. *Economic Geology*, 98, 635–641. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4569>
- Ripley, E. M., ja Li, C. 2013. Sulfide saturation in mafic magmas: Is external sulfur required for magmatic Ni-Cu-PGE ore genesis? *Economic Geology*, 108, 45–58. <https://doi.org/10.2113/econgeo.108.1.45>
- Ripley, E. M., ja Li, C. 2017. A review of the application of multiple S isotopes to magmatic Ni-Cu-PGE deposits and the significance of spatially variable $\delta^{33}\text{S}$ values. *Economic Geology*, 112, 983–991. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4569>
- Ripley, E. M., Lightfoot, P. C., Li, C., ja Elswick, E. R. 2003. Sulfur isotopic studies of continental flood basalts in the Noril'sk region: Implications for the association between lavas and ore-bearing intrusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2805–2817. <https://doi.org/10.1016/S0016-70370300102-9>
- Ripley, E. M., Wernette, B. W., Ayre, A., Li, C., Smith, J. M., Underwood, B. S., ja Keays, R. R. 2017. Multiple S isotope studies of the Stillwater Complex and country rocks: An assessment of the role of crustal S in the origin of PGE enrichment found in the J-M Reef and related rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 214, 226–245. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.07.041>
- Ripley, M. 1981. Sulfur Isotopic Studies of the Dunka Road Cu-Ni Deposit, Duluth Complex, Minnesota. *Economic Geology*, 76, 610–620.
- Robb, L. 2005. *Introduction to Ore Forming Processes*. Blackwell Science, Malden USA.
- Rodríguez, N. P. 2012. Fractionation of Cu and Fe Isotopes in Metal-Rich Mine sites : Biotic and Abiotic Processes. Licentiate thesis. Luleå university of technology, department of civil, environmental and natural resources engineering, 92 s.
- Rosa, D. R. N., Finch, A. A., Andersen, T., ja Inverno, C. M. C. 2009. U–Pb geochronology and Hf isotope ratios of magmatic zircons from the Iberian Pyrite Belt. *Mineralogy and Petrology*, 95, 47–69. <https://doi.org/10.1007/s00710-008-0022-5>
- Rosman, K. J. R., ja Taylor, P. D. P. 1998. Isotopic compositions of the elements 1997. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 27, 1275–1287. <https://doi.org/10.1063/1.556031>
- Rouxel, O., Dobbek, N., Ludden, J., ja Fouquet, Y. 2003. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. *Chemical Geology*, 202, 155–182. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.08.011>
- Rouxel, O., Fouquet, Y., ja Ludden, J. N. 2004. Subsurface processes at the lucky strike hydrothermal field, Mid-Atlantic ridge: Evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2295–2311. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.029>
- Rouxel, O. J., Bekker, A., ja Edwards, K. J. 2005. Iron Isotope Constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean Redox State. *Science*, 307, 1088–1092. <https://doi.org/10.1126/science.1105692>
- Rubatto, D., ja Scambelluri, M. 2003. U-Pb dating of magmatic zircon and metamorphic baddeleyite in the Ligurian eclogites Voltri Massif, Western Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146, 341–355. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0502-x>
- Sakai, H., Casadevall, T. J., ja Moore, J. G. 1982. Chemistry and isotope ratios of sulfur in basalts and volcanic gases at Kilauea volcano, Hawaii. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 729–738. <https://doi.org/10.1016/0016-70378290024-2>
- Savage, P. S., Moynier, F., Chen, H., Shofner, G., Siebert, J., Badro, J., ja Puchtel, I. S. 2015. Copper isotope evidence for large-scale sulphide fractionation during Earth's differentiation. *Geochemical Perspectives Letters*, 1, 53–64. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.1506>
- Schoenberg, R., ja Blanckenburg, F. von. 2006. Modes of planetary-scale Fe isotope fractionation. *Earth and Planetary Science Letters*, 252, 342–359. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.09.045>
- Schuessler, J. A., Schoenberg, R., Behrens, H., ja Blanckenburg, F. von. 2007. The experimental

- calibration of the iron isotope fractionation factor between pyrrhotite and peralkaline rhyolitic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 417–433. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.09.012>
- Schwarcz, H. P. 1973. Sulfur Isotope Analyses of Some Sudbury, Ontario, Ores. *The Canadian Journal of Earth Science*, 10, 1444–1459.
- Seo, J. H., Lee, S. K., ja Lee, I. 2007. Quantum chemical calculations of equilibrium copper I isotope fractionations in ore-forming fluids. *Chemical Geology*, 243, 225–237. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.05.025>
- Serov, P. A., Bayanova, T. B., Steshenko, E. N., Kunakkusin, E. L., ja Borisenko, E. S. 2017. The Pados-Tundra dunite – harzburgite – pyroxenite massif: new Sm – Nd data on the age of rhythmically layered series. In *Geology and Minerageny of northern Eurasia*. P. In 60th anniversary of the Institute of Geology and Geophysics, SB RAS, 213–214.
- Shahar, A., Young, E. D., ja Manning, C. E. 2008. Equilibrium high-temperature Fe isotope fractionation between fayalite and magnetite: An experimental calibration. *Earth and Planetary Science Letters*, 268, 330–338. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.01.026>
- Sherman, D. M. 2013. Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: Predictions from hybrid density functional theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 118, 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.030>
- Shields, W. R., Murphy, T. J., ja Garner, E. L. 1964. Absolute isotopic abundance ratios and the atomic weight of a reference sample of copper. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 68, 589–592. <https://doi.org/10.6028/jres.079A.028>
- Sinha, A. K., Wayne, D. M., ja Hewitt, D. A. 1992. The hydrothermal stability of zircon: Preliminary experimental and isotopic studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3551–3560. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90398-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90398-3)
- Sossi, P. A., Foden, J. D., ja Halverson, G. P. 2012. Redox-controlled iron isotope fractionation during magmatic differentiation: An example from the Red Hill intrusion, S. Tasmania. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164, 757–772. <https://doi.org/10.1007/s00410-012-0769-x>
- Sossi, P. A., ja O'Neill, H. S. C. 2017. The effect of bonding environment on iron isotope fractionation between minerals at high temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 196, 121–143. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.017>
- Stacey, J. S., ja Kramers, J. D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26, 207–221. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(75\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(75)90088-6)
- Syverson, D. D., Ono, S., Shanks, W. C., ja Seyfried, W. E. 2015. Multiple sulfur isotope fractionation and mass transfer processes during pyrite precipitation and recrystallization: An experimental study at 300 and 350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 165, 418–434. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.06.022>
- Taylor, H. P., ja Epstein, S. 1962. Relationship Between O18/O16 Ratios in Coexisting Minerals of Igneous and Metamorphic Rocks. *Geological Society of America Bulletin*, 73, 461–480. <https://doi.org/10.1075/pbns.241.17hop>
- Telus, M., Dauphas, N., Moynier, F., Tissot, F. L. H., Teng, F. Z., Nabelek, P. I., ... Groat, L. A. 2012. Iron, zinc, magnesium and uranium isotopic fractionation during continental crust differentiation: The tale from migmatites, granitoids, and pegmatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97, 247–265. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.024>
- Teng, F.-Z. 2008. Iron Isotope Fractionation During Magmatic Differentiation in Kilauea Iki Lava Lake. *Science*, 320, 1–15.
- Teng, F. Z., Dauphas, N., Huang, S., ja Marty, B. 2013. Iron isotopic systematics of oceanic basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107, 12–26. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.027>
- Törmänen, T., Iljina, M., Heikura, P., ja Salmirinne, H. 2007. Tutkimustyöselostus Savukosken kunnassa valtausalueilla Värriö1-6 suoritetuista tutkimuksista. *Geologian Tutkimuskeskus, valtausraportti M06/4712/2007/10/75* 21.12.2007, 14 s.

- Törmänen, T., Konnunaho, J. P., Hanski, E., Moilanen, M., ja Heikura, P. 2016. The Paleoproterozoic komatiite-hosted PGE mineralization at Lomalampi, Central Lapland Greenstone Belt, northern Finland. *Mineralium Deposita*, 51, 411–430. <https://doi.org/10.1007/s00126-015-0615-y>
- Tugarinov, A. I., ja Bibikova, E. V. 1980. Geochronology of Baltic Shield by zircon age determinations. Moscow: Nauka, moscow, 130 s.
- Urey, H. C. 1947. The Thermodynamic Properties of Isotopis Substances. *Journal of the Chemical Society. Institute of Nuclear Studies, University of Chicago*, 562–581.
- Vance, D., Matthews, A., Keech, A., Archer, C., Hudson, G., Pett-Ridge, J., ja Chadwick, O. A. 2016. The behaviour of Cu and Zn isotopes during soil development: Controls on the dissolved load of rivers. *Chemical Geology*, 445, 36–53. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.002>
- Vance, E. R., ja Anderson, B. W. 1972. Study of metamict Ceylon zircons. *Mineralogical Magazine*, 38, 605–613.
- Vartiainen, H., Oy, R., ja Woolley, A. R. 1974. the Age of the Sokli Carbonatite , Finland , and Some Relationships of the North Atlantic Alkaline Igneous Province. *Geological Society of Finland Bulletin*, 46, 81–91.
- Virransalo, P. 1985. Savukosken koillisosan kallioperän stratigrafia, rakenne ja metamorfoosi. Arkeisten lueiden malmiprojekti, Oulun Yliopisto, Raportti 2, 79 s.
- Vuollo, J. 1986. Värriöjen ultraemäksisen intruusion petrografia, mineralogia ja geokemia. Pro gradu -tutkielma, Oulun Yliopisto, Geologian laitos, 107 s.
- Wall, A. J., Mathur, R., Post, J. E., ja Heaney, P. J. 2011. Cu isotope fractionation during bornite dissolution: An in situ X-ray diffraction analysis. *Ore Geology Reviews*, 42, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.01.001>
- Walt, T. N. van der, Strelow, F. W. E., ja Verheij, R. 1985. the Influence of Crosslinkage on the Distribution Coefficients and Anion Exchange Behaviour of Some Elements in Hydrochloric Acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 3, 723–740. <https://doi.org/10.1080/07366298508918536>
- Wawryk, C. M., ja Foden, J. D. 2015. Fe-isotope fractionation in magmatic-hydrothermal mineral deposits: A case study from the Renison Sn-W deposit, Tasmania. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 150, 285–298. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.09.044>
- Wetherill, G. W. 1956. An interpretation of the Rhodesia and Witwatersrand age patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 9, 290–292. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(56\)90029-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(56)90029-1)
- Weyer, S., Anbar, A. D., Brey, G. P., Münker, C., Mezger, K., ja Woodland, A. B. 2005. Iron isotope fractionation during planetary differentiation. *Earth and Planetary Science Letters*, 240, 251–264. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.023>
- Weyer, S., ja Ionov, D. A. 2007. Partial melting and melt percolation in the mantle: The message from Fe isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 259, 119–133. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.04.033>
- Widley, B. F. 1995. *The Evolving Continents*. Wiley, New York, 526 s.
- Williams, H. M., Peslier, A. H., McCammon, C., Halliday, A. N., Levasseur, S., Teutsch, N., ja Burg, J. P. 2005. Systematic iron isotope variations in mantle rocks and minerals: The effects of partial melting and oxygen fugacity. *Earth and Planetary Science Letters*, 235, 435–452. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.04.020>
- Williams, I. S., Compston, W., Black, L. P., Ireland, T. R., ja Foster, J. J. 1984. Unsupported radiogenic Pb in zircon: a cause of anomalously high Pb-Pb, U-Pb and Th-Pb ages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 88, 322–327. <https://doi.org/10.1007/BF00376756>
- Yada, K., Tanji, T., ja Sunagawa, I. 1981. Application of lattice imagery to radiation damage investigation in natural zircon. *Physics and Chemistry of Minerals*, 7, 47–52. <https://doi.org/10.1007/BF00308201>
- Young, E. D., Galy, A., ja Hagahara, H. 2002. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1095–1104. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00832-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00832-8)
- Zambardi, T., Lundstrom, C. C., Li, X., ja McCurry, M. 2014. Fe and Si isotope variations at

- Cedar Butte volcano; insight into magmatic differentiation. *Earth and Planetary Science Letters*, 405, 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.08.020>
- Zhao, Y., Xue, C., Liu, S. A., Symons, D. T. A., Zhao, X., Yang, Y., ja Ke, J. 2017. Copper isotope fractionation during sulfide-magma differentiation in the Tulaergen magmatic Ni–Cu deposit, NW China. *Lithos*, 286–287, 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2017.06.007>
- Zhu, D., Bao, H., ja Liu, Y. 2015. Non-traditional stable isotope behaviors in immiscible silica-melts in a mafic magma chamber. *Scientific Reports*, 5, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep17561>
- Zhu, X. K., O’Nions, R. K., Guo, Y., Belshaw, N. S., ja Rickard, D. 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: Implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 163, 139–149. <https://doi.org/10.1016/S0009-25419900076-5>
- Zientek, M. L., ja Ripley, E. M. 1990. Sulfur isotope studies of the Stillwater Complex and associated rocks, Montana. *Economic Geology*, 85, 376–391. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.85.2.376>